



## Mobile Messungen - Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen

Christian Ehlers





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Troposphäre (IEK-8)

# **Mobile Messungen - Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen**

Christian Ehlers

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 229

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-989-8



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 229

D 38 (Diss., Köln, Univ., 2014)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-989-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/juwel](http://www.fz-juelich.de/zb/juwel)

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

## Kurzfassung

Bei der Bewertung der Luftqualität in städtischen Ballungsgebieten sind die Emissionen des Straßenverkehrs nach wie vor ein zentraler Faktor. Grenzwerte für die Partikelmasse (PM<sub>10</sub>) wurden europaweit eingeführt und es wurden Maßnahmen zur Einhaltung dieser Grenzwerte (Umweltzonen) ergriffen. Der seit 2010 für NO<sub>2</sub> gültige Grenzwert wird zurzeit an vielen Messstellen deutlich überschritten. Ab 2015 werden in diesem Zusammenhang verschärfte Sanktionen eingeführt und wirksame Maßnahmen zur Emissionsreduktion werden zwingend notwendig. Mobile Messungen sind hier ein in besonderer Weise geeignetes Instrumentarium zur Bewertung der Auswirkungen von entsprechenden Reduktionsmaßnahmen.

Mit dem MOBILAB wurde eine Plattform zur Durchführung von mobilen Messungen entwickelt. Das Grundkonzept wurde bereits in einer vorangegangenen Arbeit von *Urban* [2010] ausgearbeitet. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde die Instrumenten-Ausstattung erheblich erweitert. Die Partikelmessstechnik umfasst nunmehr neben einem PM<sub>10</sub>-Filterprobensammler zur diskontinuierlichen Analyse im Labor einen zeitlich hochauflösenden Partikelzähler sowie ein Electrical Low Pressure Impactor (ELPI) zur größen aufgelösten Partikelmessung von 7 nm bis 10 µm. Die Gasphasenmesstechnik umfasst Geräte zur zeitlich hochauflösenden Messung von NO, NO<sub>2</sub>, Ozon, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> sowie ein Sammelsystem zur diskontinuierlichen Sammlung von Behälterproben für die spezifische VOC-Analyse im Labor. Die Zuverlässigkeit und die maximale Dauer der täglichen Messungen konnten deutlich gesteigert werden.

Das MOBILAB wurde zur Vermessung eines weiten Konzentrationsbereichs eingesetzt, der sich von gering belasteten Hintergrund-Gebieten bis hin zu den städtischen „Hotspots“ erstreckte.

Im Rahmen der Pegasos-Messkampagne in den Niederlanden wurden im Mai 2012 ausführliche Messungen in den ländlichen Hintergrund-Gebieten in der Region um Rotterdam durchgeführt. Das MOBILAB diente dabei als mobile Bodenstation. Es konnte gezeigt werden, dass sich die an Bord des Zeppelins gemessenen Höhenprofile mit den MOBILAB-Messungen am Boden verknüpfen lassen, um so die verschiedenen Schichten der Atmosphäre während des Aufbrechens der morgendlichen Inversionsschicht zu untersuchen. Gleichzeitig dienten die MOBILAB-Messungen in den Niederlanden zur Evaluierung der im Rahmen der Pegasos-Kampagne erstellten EURAD-Modellvorhersagen. Hier konnte gezeigt werden, dass die Modell-Resultate z.B. für CO gut mit den real gefundenen Konzentrationen übereinstimmen. Bei den Stickoxiden zeigte das EURAD-Modell dagegen eine deutliche Unterschätzung (bis zu einem Faktor fünf). Weiterhin wurde in den Niederlanden auch die Partikelgrößenverteilung in den ländlichen Gebieten untersucht und mit Messungen aus städtischen Gebieten verglichen. So konnte demonstriert werden, dass die Emissionen aus Diesel-Motoren die Hauptemissionsquelle für Partikel in städtischen Gebieten darstellen. In den ländlichen Gebieten war dies nicht der Fall.

Bei Messungen in städtischen Straßentunneln in Düsseldorf und Bonn wurde das Emissionsprofil des aktuellen Verkehrs unter realen Bedingungen untersucht. So konnte gezeigt werden, dass die VOC-Emissionen aus dem Straßenverkehr nahezu ausschließlich auf die Emissionen von benzinbetriebenen PKW zurückgeführt werden können. Bei den Stickoxiden konnten dagegen die Diesel-PKW als Hauptverursacher der Emissionen identifiziert werden. Außerdem konnte anhand von Box-Modellrechnungen gezeigt werden, dass die Erhöhung des Anteils oxigener Substanzen an

den VOC-Emissionen eine Verringerung der Ozonbildung und damit eine Verringerung des luftchemischen Spurenstoffabbaus mit sich bringt.

Als weitere Möglichkeit zur Emissionsreduktion wurde das Reduktionspotential von alternativen Kraftstoffen anhand von Messungen auf einem Rollenprüfstand untersucht. Bei Versuchen mit optimierten Motoren konnte im Motorenlabor von *Simon et al.* [2013] nachgewiesen werden, dass bei Verwendung von Wasser-in-Diesel-Emulsionen bzw. -Mikroemulsionen eine signifikante Reduktion der Stickoxid- und Partikelemissionen erreicht werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit sich diese Einsparpotentiale bei einem serienmäßigen PKW unter realitätsnahen Versuchsbedingungen auf einem Rollenprüfstand realisieren lassen. In Bezug auf die Stickoxide konnte kein signifikantes Einsparpotential nachgewiesen werden. Bei den Partikelemissionen wurde dagegen eine deutliche Reduktion der Partikelmasse gefunden. Gleichzeitig änderte sich auch die Partikelzusammensetzung. Die Emissionen von elementarem Ruß wurden um eine Größenordnung gegenüber Diesel reduziert, so dass hier Vorteile bei der Regeneration von Diesel-Partikelfiltern erwartet werden können. Zur Reduktion der Emissionen der nahezu unveränderten OC-Phase empfiehlt sich dagegen der Einsatz eines zusätzlichen Oxidationskatalysators.

Im Zuge der Abgas-Emissionsuntersuchungen wurde auch der Einfluss von modernen Diesel-PKW mit Partikelfilter auf die Partikelkonzentration in der Umgebung erforscht. Diese Untersuchungen wurden in einer Halle mit ähnlichen Konzentrationsbedingungen, wie sie auch in den Innenstadtbereichen von städtischen Ballungsgebieten angetroffen werden, durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass auch moderne Diesel-PKW mit DPF organische Substanzen emittieren, die zu einem Anwachsen der Partikelmasse in der Umgebung führen.

So zeigt sich exemplarisch, dass es auch in Zukunft wichtig ist, die Folgen von Änderungen an den Abgasnachbehandlungssystemen und Motorkonzepten aus dem Blickwinkel der Luftchemie zu untersuchen. Ein aktueller Aspekt wäre z.B. die Untersuchung des Anstiegs der Emissionen von Ammoniak und Isocyanensäure als Nebeneffekte der Einführung von Systemen zur Reduktion der Stickoxid-Emissionen von neuen Diesel-Fahrzeugen.

## Abstract

In the assessment of air quality in urban areas, emissions from road transport remain as a key factor. Limits for particulate matter (PM<sub>10</sub>) were introduced in Europe and measures to meet those values were taken (low emission zones). Since 2010, limits were also introduced for NO<sub>2</sub>, which are currently often exceeded significantly. From 2015 increased penalties will be introduced in this field and effective emission reduction measures become inevitable. Mobile measurements are a useful tool to assess the impact of appropriate mitigation measures.

The MOBILAB represents a versatile platform for mobile measurements. The basic concept has been developed in a previous work [Urban, 2010]. In this study, the instrumentation was significantly extended. The particle measurement technology now consists of a PM<sub>10</sub> filter sample collector for discontinuous particle analysis in the laboratory, a high temporal resolution particle counter and an ELPI for particle size-resolved measurement of 7 nm to 10 microns. The gas phase measurement technique includes equipment for high time resolution measurements of NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and a collection system for the discontinuous sampling of canisters for specific VOC analysis in the laboratory. The reliability and maximum duration of daily measurements was significantly improved.

The MOBILAB was used for measuring a wide area of concentrations ranging from lightly loaded background areas to urban "hotspots".

As a part of the PEGASOS campaign, comprehensive measurements were carried out in rural background areas in the Rotterdam region in May 2012 where the MOBILAB served as a mobile ground station. It was shown that the altitude profiles measured aboard the Zeppelin could be linked to the ground-based MOBILAB measurements, when the various layers of the atmosphere during the breakup of the morning inversion layer were examined. Furthermore, the MOBILAB measurements in the Netherlands were used for evaluation of EURAD model predictions, which were created as part of the PEGASOS campaign. For CO it could be shown that the model results were in good agreement with the MOBILAB-measurements. In contrast, larger underestimations (up to a factor of five) were found for the nitrogen-oxides. Moreover, the particle size distribution was studied in rural areas and compared with measurements from urban areas in Düsseldorf and Bonn. It could be shown that emissions from diesel engines are the primary source of particle emission in urban areas. In rural areas this was not the case.

In the course of measurements in urban road tunnels in Düsseldorf and Bonn, the emission profile of the current vehicle fleet was studied under real conditions. It was shown that the VOC emissions can be attributed almost exclusively to gasoline-powered cars. In case of the nitrogen-oxide emissions, diesel cars were identified as the main source of emissions. It was shown, that the changes in the VOC-emission-patterns which were observed in the tunnel resulted in a decrease of ozone production and thus in a reduced trace gas degradation.

As a further possibility to reduce emissions, the reduction potential of alternative fuels based on water-in-diesel-microemulsions was investigated. In earlier experiments with optimized engines in an engine laboratory, the use of water-in-diesel emulsions or microemulsions showed a significant reduction of nitrogen-oxide and particulate emissions. Within this work it was investigated, to what extent these reductions can be realized for a standard car under realistic experimental conditions on a chassis-dynamometer. With respect to the nitrogen oxides, no significant improvements could be

detected. For particulate emissions, however, a significant reduction in particle mass could be detected. Consequently, the emissions of elemental soot particles were reduced by a decade so that benefits in the regeneration of diesel particulate filters can be expected. To reduce the emissions of organics from the particulates the introduction of an additional oxidation catalyst seems inevitable.

As part of the exhaust emission tests, the influence of modern diesel cars with DPF on the particle concentration in the environment was analyzed. These studies were carried out in a hall with comparable conditions as they are encountered for inner-city-conditions of large urban areas. It was shown that modern diesel cars with DPF emit organic substances that lead to an increase in the particle mass in the proximity.

This last case stresses the importance of studies from the point of view of atmospheric chemistry, to investigate side effects which can accompany changes in the exhaust treatment systems of modern cars. An example for such side effects could be the increase in emissions of ammonia and isocyanic acid when SCR-technologies are implemented to reduce the nitrogen-oxide emissions.



## Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Anthropogene Emissionen / Verkehrsemissionen .....	3
2.1	Gasphase .....	3
2.1.1	Kohlenwasserstoffe .....	3
2.1.2	Kohlenmonoxid .....	3
2.1.3	Stickoxide.....	4
2.1.4	Ozon.....	4
2.1.5	Luftchemische Prozesse .....	4
2.2	Partikelphase .....	7
3	Das mobile Messlabor (MOBILAB) .....	9
3.1	Aufbau des Messfahrzeugs.....	9
3.1.1	Meteorologische Parameter / Streckenaufzeichnung .....	11
3.1.2	Energieversorgung und Kühlung im MOBILAB.....	11
3.2	Gasphasenmesssysteme.....	12
3.2.1	Stickoxide.....	12
3.2.2	Ozon.....	13
3.2.3	CO .....	13
3.2.4	CO <sub>2</sub> / Methan.....	14
3.2.5	Kohlenwasserstoffe .....	14
3.3	Partikelmesssysteme .....	15
3.3.1	ELPI .....	15
3.3.2	CPC.....	15
3.3.3	PM10-Filterproben .....	16
3.3.4	EC/OC-Analyse.....	16
3.4	Erweiterung des MOBILAB .....	18
3.5	Übersicht MOBILAB .....	19
4	Messungen im Rahmen der PEGASOS-Kampagne .....	20
4.1	Verknüpfung der MOBILAB-Messungen mit den Zeppelin-Messungen .....	21
4.1.1	Untersuchung der unteren Schichten der Atmosphäre am 27.05.2012 .....	22
4.1.2	Zusammenfassung Untersuchung der unteren Schichten der Atmosphäre .....	24
4.2	Evaluierung von Modelldaten .....	25
4.2.1	Vergleich der Kohlenmonoxid-Konzentrationen.....	26

4.2.2	Vergleich der Stickoxid-Konzentrationen .....	30
4.2.3	Vergleich der Ozon-Konzentrationen .....	33
4.2.4	Vergleich der Partikel-Konzentrationen .....	35
4.2.5	Übersicht der Resultate des Modellvergleichs .....	36
4.2.6	Zusammenfassung der Modell-Evaluierung .....	39
4.3	Regionale Verteilung der Partikelkonzentrationen .....	40
4.4	Analyse der regionalen VOC-Konzentrationen .....	43
4.4.1	Ergebnisse der VOC-Messungen .....	44
4.4.2	Luftchemische Bewertung atmosphärischer Mixe .....	45
4.4.3	VOC/NO <sub>x</sub> -Verhältnis .....	46
4.4.4	Reaktivitätsbasierte Bewertung von VOC-Mixen .....	47
4.4.5	Vergleich der OH-Reaktivität der verschiedenen Mixe .....	47
4.4.6	Einordnung der verschiedenen Mixe bezüglich ihres Ozonbildungspotentials .....	48
4.4.7	Berechnung der Ozonproduktion .....	51
4.5	Zusammenfassung der Messungen in den Niederlanden .....	53
5	Verkehrsemissionen .....	54
5.1	Tunnelmessungen .....	54
5.1.2	Übersicht der Messungen .....	57
5.1.3	Zusammenfassung Tunnelmessungen .....	88
5.2	Emissionscharakterisierung von Diesel-PKW bei Verwendung alternativer Kraftstoffe .....	89
5.2.1	Das Messfahrzeug .....	90
5.2.2	Die verwendeten Kraftstoffe .....	90
5.2.3	Emissionsmesstechnik / Abgasmesstechnik .....	90
5.2.4	Der WLTP-Zyklus .....	94
5.2.5	Verbrauchsmessungen .....	94
5.2.6	Reduktionspotentiale bei den Stickoxiden .....	96
5.2.7	CO-Messungen .....	98
5.2.8	TOC-Messungen .....	99
5.2.9	GCMS-Messungen .....	100
5.2.10	Partikelmessungen .....	111
5.2.11	Zusammenfassung alternative Kraftstoffe .....	114
5.3	Einfluss von modernen Diesel-PKW mit Diesel-Partikel-Filter auf die Partikelkonzentration in der Umgebung .....	115
5.3.1	Testbedingungen „Hallen-Studie“ .....	116
5.3.2	Resultate der „Hallen-Studie“ .....	117

5.4	Zusammenfassung und Diskussion Verkehrsemissionen .....	119
5.4.1	Einführung alternativer Kraftstoffe .....	119
5.4.2	Wirksamkeit von Partikelfiltern .....	119
6	Fazit .....	121
7	Ausblick .....	124
8	Literatur .....	125
A	Tabellen .....	130
A.1	Übersicht der ausgewerteten Kohlenwasserstoffe .....	130
A.2	Gruppenzuordnung der ausgewerteten Kohlenwasserstoffe .....	131
A.3	Übersicht der für die Reaktivitätsberechnung verwendeten Geschwindigkeitskonstanten 133	
B	Danksagung .....	135
C	Erklärung .....	137



# 1 Einleitung

Seit der europaweiten Einführung der Immissionsschutzgrenzwerte für Partikel und  $\text{NO}_2$  können die Bürger bei Überschreitungen der Grenzwerte geeignete Maßnahmen zur Emissionsreduktion einfordern. Für die erfolgreiche Umsetzung von Maßnahmen zur Emissionsreduktion ist eine möglichst genaue Identifikation der Verursacher bzw. Emissionsquellen notwendig, um einerseits die Reduktionsziele zu erreichen und andererseits Wirtschaft und Bevölkerung nicht durch wenig wirksame Maßnahmen zu belasten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das von *Urban* [2010] erstmals verwendete mobile Messlabor des Forschungszentrum Jülich (MOBILAB) optimiert und erweitert. Anhand der flächenhaft ausgedehnten Messungen sollten die Quellen von Emissionen sowie die resultierenden Konzentrationsverteilungen analysiert werden. Die Untersuchungen mit dem Schwerpunkt „Verkehrsemissionen“ wurden für Bereiche vom ländlichen Hintergrund bis hin zu stark belasteten städtischen Gebieten durchgeführt.

Ausgehend von der Analyse der Abgas-Emissionen am Prüfstand wurde das Emissionsverhalten eines Diesel-PKW im Detail analysiert. Dabei wurden auch mögliche Emissionsreduktionen durch die Verwendung von alternativen Kraftstoffen untersucht. Diese Analysen sind sowohl zur Analyse von Emissionszusammensetzungen als auch zur Bestimmung von Emissionsfaktoren geeignet. Außerdem können diese Daten als Eingabe-Werte für Szenario-Analysen eingesetzt werden, um so z.B. die luftchemischen Folgen der Einführung von alternativen Kraftstoffen zu analysieren.

Anhand von Messungen in Straßentunneln wurde ein Mittelwert der Abgas-Emissionen aus dem Straßenverkehr für die aktuelle Verkehrsflotte vermessen. Solche Messungen sind geeignet, anhand von bekannten Emissionsprofilen die Anteile der verschiedenen „Motor-Konzepte“ an den Immissionskonzentrationen in städtischen Gebieten abzuschätzen.

Mit den Verdünnungs- und Transport-Prozessen werden die Emissionen dann von den städtischen Bereichen in die ländlichen Hintergrund-Gebiete transportiert, in denen dann auch die Kohlenwasserstoff-Emissionen aus biogenen Quellen relevant werden. In diesen Hintergrund-Gebieten erfolgt der luftchemische Abbau von Spurenstoffen mit dem OH-Radikal als „Waschmittel der Atmosphäre“.

In den Bereichen hoher Stickoxid-Konzentrationen wird die OH-Konzentration durch die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit OH niedrig gehalten, so dass luftchemische Reaktionen nur in geringem Umfang ablaufen können. In diesen Bereichen laufen in erster Linie Verdünnungs- und Transport-Prozesse ab. Erst bei voranschreitender Verdünnung mit „stickoxid-armer“ Hintergrund-Luft steigt die OH-Konzentration an, so dass die luftchemischen Reaktionen schneller ablaufen und Spurenstoffe in größerem Umfang abgebaut werden können. Die „Selbstreinigung“ der Atmosphäre erfolgt hauptsächlich in den Hintergrund-Regionen.

Zur Abgrenzung bzw. Charakterisierung der verschiedenen Bereiche ist die Einordnung anhand der Stickoxid- und Kohlenwasserstoff-Konzentrationen üblich. Eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bereiche ist in Abbildung 1 dargestellt.



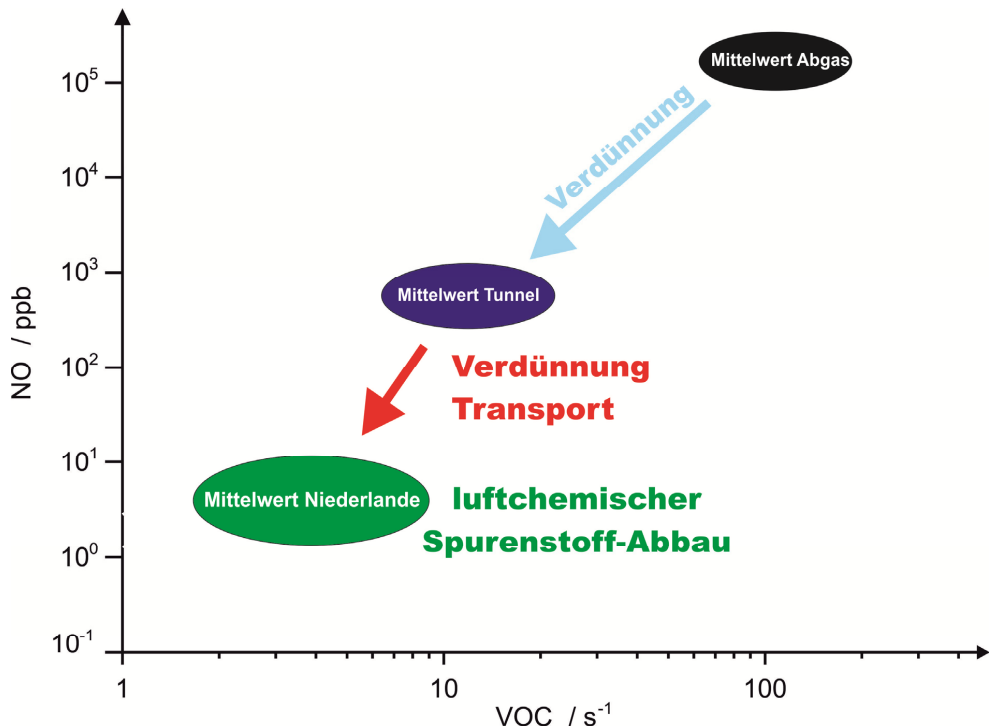


Abbildung 1: Einordnung der verschiedenen untersuchten Gebiete anhand der Stickoxidkonzentration und der Reaktivität der Kohlenwasserstoffe gegenüber OH (siehe Abschnitt 4.4.5).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein weiterer Konzentrationsbereich untersucht. Ausgehend von den unverdünnten Abgas-Emissionen über die städtischen Ballungsräume bis hin zu den gering belasteten Gebieten im ländlichen Hintergrund können so alle Bereiche, die an den Prozessen von Emission bis Abbau der Spurenstoffe beteiligt sind, abgedeckt werden.

Einer der Kernpunkte der Untersuchungen war dabei die Frage, inwieweit der Straßenverkehr die Luftqualität in Bezug auf relevante Schadstoffe wie z.B. Partikel und Stickoxide in städtischen Ballungsräumen und auch in den ländlichen Hintergrund-Gebieten beeinflusst. Dabei sollte auch untersucht werden, welche Anteile der Verkehrsemissionen auf PKW mit Benzin- bzw. Diesel-Motor zurückgeführt werden können. Außerdem sollte untersucht werden, wie sich die aktuellen Verkehrsemissionen auf luftchemische Prozesse auswirken.

Neben der Messung und Bewertung der Verkehrsemissionen sollte außerdem untersucht werden, inwieweit die lokalen Konzentrationsverteilungen in städtischen und ländlichen Gebieten von einem operativen Modell (EURAD) wiedergegeben werden können. In diesem Zusammenhang sollte auch eine Datenbasis für die Evaluierung der dem Modell zugrundeliegenden Quellverteilungen erstellt werden.

Darüber hinaus sollten mögliche Emissionsreduktionen bei der Verwendung von Wasser-in-Diesel Mikroemulsionen als alternative Kraftstoffe für den Einsatz in einem serienmäßigen Diesel-PKW unter realitätsnahen Testbedingungen auf einem Rollenprüfstand untersucht werden.

## 2 Anthropogene Emissionen / Verkehrsemissionen

Mit dem zunehmenden Individualverkehr und voranschreitender Industrialisierung wurden die Emissionen von Industrie und Verkehr zum Problem für die Luftqualität in den Ballungsgebieten. Neben den direkten Emissionen sind hier auch die bei luftchemischen Umsetzungen gebildeten, so genannten sekundären Spurenstoffe wie z.B. Ozon relevant. Ein erstes Beispiel ist die sommerliche Smog-Bildung in Los Angeles [Haagen-Smit, 1952; Whitby et al., 1972] in der Mitte des letzten Jahrhunderts.

In den vergangenen Jahren konnte die Luftqualität in der nördlichen Hemisphäre durch die Einführung von Emissionsgrenzwerten für Industrie und Straßenverkehr deutlich verbessert werden. Es zeigt sich aber gleichzeitig, dass die Luftqualität in den städtischen Ballungsgebieten immer noch verbesserungswürdig ist. In Deutschland konnten die Feinstaubkonzentrationen im Zeitraum von 2000 bis 2012 zwar um etwa 25% reduziert werden, so dass die entsprechenden Immissionsgrenzwerte nur noch in wenigen Fällen überschritten werden, aber bei den  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen zeigte sich keine signifikante Reduktion der Konzentrationen, so dass an mehr als der Hälfte aller deutschen Messstationen die Grenzwerte im Jahresmittel überschritten werden [Umweltbundesamt, 2013].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden, für luftchemische Umsetzungen relevanten, Spezies untersucht:

### 2.1 Gasphase

#### 2.1.1 Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe werden aus biogenen und anthropogenen Quellen emittiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kohlenwasserstoffe (Volatile Organic Compounds) mit Hilfe von diskontinuierlich gesammelten Behälterproben im Labor analysiert. Das verwendete Gaschromatographie-System erlaubt die Analyse von Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge von  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_{12}$ . Im Folgenden wird der Begriff VOC daher synonym mit dem Begriff NMHC (Non-Methane Hydrocarbons) verwendet. Wichtige anthropogene VOC-Quellen sind neben dem Straßenverkehr auch industrielle Prozesse. In den Ballungsgebieten sind die anthropogenen Emissionen die Hauptquelle der VOC-Konzentrationen. In den ländlichen Gebieten Europas haben aber auch die biogenen Quellen einen signifikanten Anteil an den VOC-Konzentrationen. Global gesehen sind die VOC-Emissionen aus biogenen Quellen zwar um eine Größenordnung höher als die aus anthropogenen Quellen [Kesselmeier und Staudt, 1999]. In den stark industrialisierten Regionen der Erde wird die lokale Luftqualität jedoch in erster Linie durch die VOC-Emissionen aus anthropogenen Quellen beeinflusst.

#### 2.1.2 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid wird bei unvollständiger Verbrennung emittiert. In Europa wird  $\text{CO}$  oft auch als Tracer für anthropogen belastete Luftmassen verwendet [Deutscher Wetterdienst, 2013].

### 2.1.3 Stickoxide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Stickstoffmonoxid (NO) sowie Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) analysiert. Hauptquelle der Stickoxide sind Verbrennungsprozesse bei hohen Temperaturen, wie sie z.B. bei modernen Verbrennungsmotoren anzutreffen sind. Andere Quellen sind Biomassenverbrennung, die Oxidation von Ammoniak, Emissionen aus dem Boden und mikrobiologische Prozesse [Bates und Hays, 1967]. Besonders NO<sub>2</sub> gilt als gesundheitsschädlich (siehe z.B. [Barnett et al., 2005]). Vor diesem Hintergrund wurden europaweite Immissionsgrenzwerte eingeführt (RL 1999/30/EG, 22. BImSchV).

### 2.1.4 Ozon

Im Gegensatz zu den anderen hier betrachteten gasförmigen Spezies wird Ozon nicht direkt emittiert, sondern bei luftchemischen Prozessen in der Atmosphäre gebildet [Crutzen, 1970]. Man spricht bei Ozon daher auch von einem sekundären Spurenstoff. Die in den 70er und 80er Jahren beobachteten hohen Ozon-Konzentrationen während sommerlicher Smog-Episoden mit Folgen für die Gesundheit (siehe z.B. [Wichmann et al., 1989]) werden aktuell in Westeuropa nicht mehr beobachtet.

### 2.1.5 Luftchemische Prozesse

In die Atmosphäre werden Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide emittiert. Die Abbauprozesse dieser Substanzen haben einen direkten Einfluss auf die atmosphärische Ozonbildung. Im Folgenden soll ein Überblick der wichtigsten Reaktionen nach [Atkinson, 2000] gegeben werden. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 2.

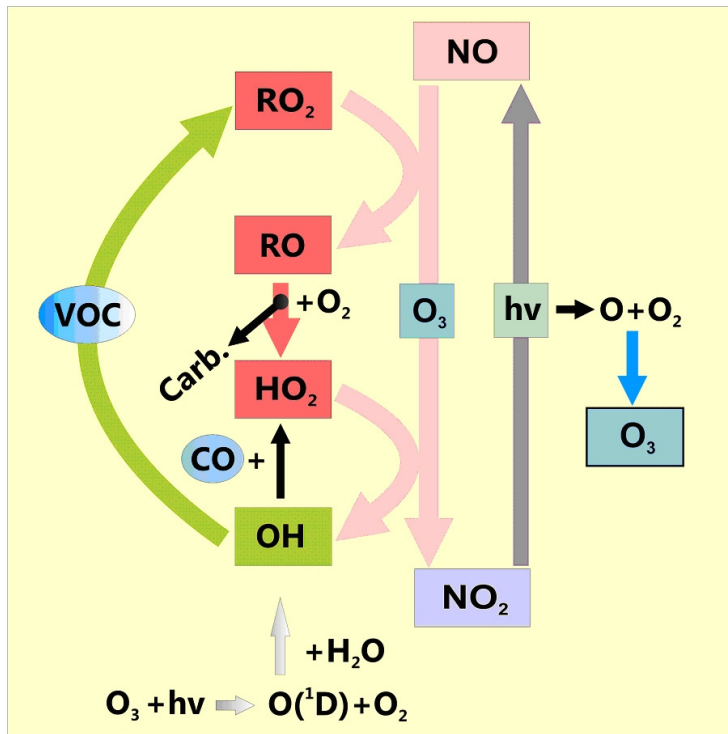


Abbildung 2: Schematische Darstellung der photochemischen Ozonbildung aus [Klemp et al., 2012]. Kopplung des Stickoxid-Kreislaufs mit den Abbaureaktionen der Kohlenwasserstoffe.

In der Atmosphäre stehen Ozon, NO und  $NO_2$  in einem schnellen Gleichgewicht. Aufgrund der schnellen Gleichgewichtseinstellung (innerhalb von 1-2 Minuten) werden NO und  $NO_2$  oft auch als Summe der „Gesamtstickoxide“ ( $NO_x$ ) angegeben.

Ozon reagiert mit NO zu  $NO_2$ :



Bei Sonneneinstrahlung ( $\lambda < 420 \text{ nm}$ ) kann das  $NO_2$  wieder zu NO und atomarem Sauerstoff photolysiert werden:



Der atomare Sauerstoff reagiert in einer 3er Stoßreaktion mit  $O_2$  aus der Luft wieder zu Ozon:



Das Gleichgewicht der Reaktionen (2.1) und (2.2) wird auch als photostationäres Gleichgewicht bezeichnet und beeinflusst z.B. die  $NO_2$ -Konzentrationen in städtischen Ballungsgebieten. Da bei der Reaktion von NO zum  $NO_2$  (2.1) die gleiche Menge Ozon verbraucht wird, wie bei der Photolyse von  $NO_2$  (2.2) wieder gebildet wird, gibt es bei der Einstellung des photostationären Gleichgewichts keine

Netto-Ozonproduktion. Dies ist nur möglich, wenn die Oxidation des NO zum NO<sub>2</sub> nicht mit Ozon, sondern mit anderen atmosphärischen Oxidationsmitteln wie z.B. dem OH-Radikal, dem wichtigsten Oxidationsmittel in der Troposphäre [Crutzen, 1979; Ehhalt et al., 1990; Rohrer und Berresheim, 2006], geschieht. Die Hauptquelle für troposphärische OH-Radikale ist die Ozonphotolyse ( $\lambda < 330$  nm) mit anschließender Reaktion des Singulett-Sauerstoffs O(<sup>1</sup>D) mit Wasserdampf in der Atmosphäre:



Tagsüber erfolgt der atmosphärische Kohlenwasserstoff-Abbau zum Großteil mit dem OH-Radikal:



Bei der Oxidation von atmosphärischen Kohlenwasserstoffen werden Peroxi-Radikale (RO<sub>2</sub>) gebildet. Diese können ebenfalls NO zu NO<sub>2</sub> oxidieren (vgl. Abbildung 2):



Das dabei gebildete Alkoxiradikal (RO) kann mit Sauerstoff zu einer Carbonyl-Verbindung (Carb.: Aldehyde, Ketone...) reagieren. Dabei wird ein HO<sub>2</sub>-Radikal gebildet:



Das HO<sub>2</sub>-Radikal kann wiederum NO zu NO<sub>2</sub> oxidieren und dabei ein weiteres OH-Radikal bilden:



An diesem Reaktionspfad (2.6 bis 2.9) sind die Stickoxide sowie das OH-Radikal als „Katalysator“ beteiligt und werden nicht verbraucht. Die Kohlenwasserstoffe werden als „Brennstoff“ oxidiert. Dabei werden für jedes Kohlenwasserstoff-Molekül durchschnittlich zwei Ozon-Moleküle gebildet.

Die Ozonproduktion P(O<sub>3</sub>) kann gut als Proxy für die Geschwindigkeit der luftchemischen Umsetzungsprozesse verwendet werden. P(O<sub>3</sub>) hängt ab von der NO-Konzentration, den Konzentrationen von HO<sub>2</sub> und RO<sub>3</sub> sowie den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten<sup>1</sup>:

$$P(O_3) \approx [NO] \cdot (k_1 \cdot [HO_2] + k_2 \cdot [RO_2]) \quad (2.10)$$

In ländlichen Gebieten mit sehr geringen Stickoxid-Konzentrationen wird die luftchemische Umsetzung durch die als Katalysator zur Verfügung stehenden Stickoxide begrenzt. In städtischen Bereichen mit sehr hohen Stickoxid-Konzentrationen wird die luftchemische Umsetzung dagegen durch eine Konkurrenzreaktion des NO<sub>2</sub> mit OH begrenzt. NO<sub>2</sub> und OH bilden in einer langsamen Reaktion HNO<sub>3</sub>:



<sup>1</sup>  $k_1 = 3.6 \cdot 10^{-12} \cdot e^{270 K/Temporatur} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$        $k_2 = 8.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Klemp et al., 2012]



Die  $\text{HNO}_3$ -Produktion entfernt das OH aus der Atmosphäre und verlangsamt so den Schadstoff-Abbau in Bereichen mit sehr hohen Stickoxid-Konzentrationen.

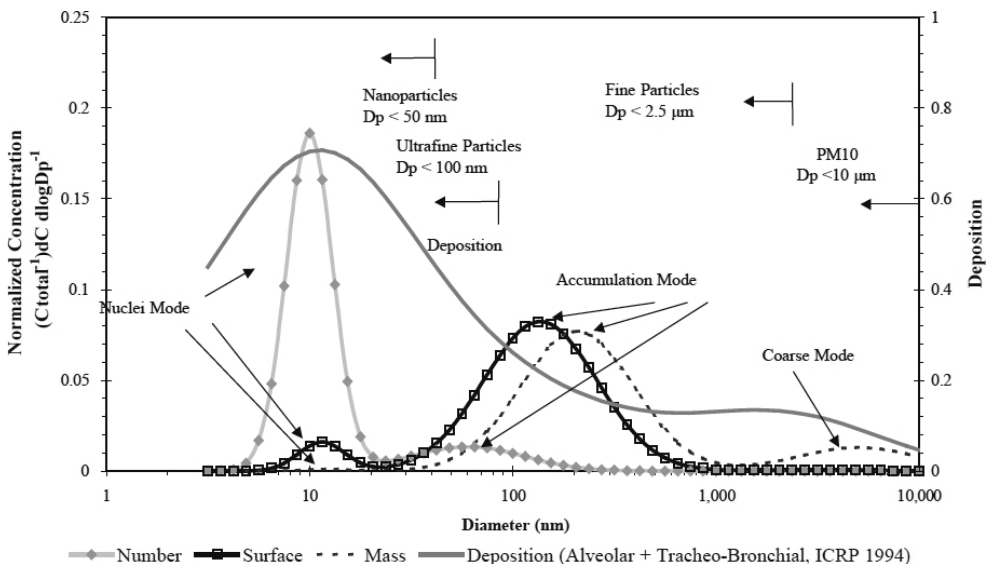
Insgesamt ist am atmosphärischen Schadstoff-Abbau eine Vielzahl von verschiedenen Prozessen beteiligt, so dass kein linearer Zusammenhang aufgestellt werden kann. Aktuelle Messungen haben zudem gezeigt, dass in Bereichen mit geringen Stickoxid-Konzentrationen und hohen Kohlenwasserstoff-Konzentrationen noch weitere Prozesse der OH-Rezyklierung Platz greifen, siehe z.B. [Hofzumahaus et al., 2009; Rohrer, 2013].

## 2.2 Partikelphase

Neben den gasförmigen Spezies wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Aerosol-Partikel in der Atmosphäre untersucht.

Als Aerosole werden Suspensionen fester Teilchen oder flüssiger Tropfen in einem Gasgemisch bezeichnet. In der Atmosphärenforschung umfasst der Begriff der Aerosole in erster Linie Partikel, die nicht nur aus Wasser bestehen. Unterscheidungen zwischen flüchtigen und nichtflüchtigen Partikeln, wie sie z.B. bei der Emissionscharakterisierung von Kraftfahrzeugen (siehe z.B. [Mohr et al., 2005]) üblich sind, haben sich in der Atmosphärenforschung nicht durchgesetzt.

Die Durchmesser der atmosphärischen Partikel können dabei zwischen wenigen Nanometern und einigen Mikrometern liegen. Die in Abbildung 3 dargestellte Übersicht nach [Kittelson et al., 2004] zeigt eine Übersicht der typischen Verteilung von Verbrennungsaerosolen aus Diesel-Motoren.



**Abbildung 3:** Typische Größenverteilung der Verbrennungsaerosole aus Diesel-Motoren nach [Kittelson et al., 2004]. Dargestellt sind die Größenverteilungen normiert nach Partikelanzahl, Partikeloberfläche und Partikelmasse sowie die Deposition [rel.] in der Lunge.

Die typische Größenverteilung des Dieselruß-Aerosols zeigt ein lokales Maximum bei ca. 10 nm (Nukleations-Mode) und ein weiteres lokales Maximum zwischen 80 und 200 nm (Akkumulations-Mode). Die Übersicht in Abbildung 3 zeigt auch, dass die Größenverteilung des Dieselruß-Aerosols

stark von der gewählten Vergleichsgröße abhängt. Bei einer Betrachtung der Partikelzahlen liegt das Maximum der Anzahl-Verteilung bei den ultrafeinen Partikeln im Nukleations-Mode. Das Maximum des Akkumulations-Mode liegt bei ca. 80 nm. Bei einer Betrachtung der Partikelmassen wird der Nukleations-Mode dagegen bedeutungslos und das Maximum des Akkumulations-Mode verschiebt sich zu einer Partikelgröße von 200 nm.

Die Grenzwerte zur Überwachung der Luftqualität wurden für die Partikelmassen festgelegt. Dies hat den Vorteil einer einfachen gravimetrischen Bestimmung, birgt aber auch den Nachteil, dass die ultrafeinen Partikel bei der massenmäßigen Erfassung nur einen sehr geringen Anteil haben. Bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Partikelmessungen wurden die Größenverteilungen immer auf Basis der Partikelzahlen erstellt, um auch die kleinen Partikel adäquat zu berücksichtigen.

Neben den direkt emittierten (primären) Partikeln, können Partikel auch in der Atmosphäre durch Nukleation oder Kondensation gebildet werden. Die Bildung dieser sekundären Partikel kann z.B. auch durch die Emissionen von Diesel-PKW mit Rußpartikelfilter verursacht werden (siehe Abschnitt 5.3).

In Abbildung 3 ist neben dem Partikelemissionsspektrum von Diesel-Motoren auch die Depositionskurve für die Partikeldeposition im Atemsystem des Menschen angegeben. Hier fällt auf, dass besonders die ultrafeinen Partikel in der Lunge abgeschieden werden. Die gesundheitlichen Auswirkungen von Aerosolen wurden in verschiedenen Studien [Dockery und Pope, 1994; Dockery et al., 1993; Pope et al., 1995] mit medizinischem Hintergrund untersucht. Dabei konnte ein Zusammenhang zwischen der Belastung mit ultrafeinen Partikeln und negativen Auswirkungen auf die Gesundheit nachgewiesen werden.

### 3 Das mobile Messlabor (MOBILAB)

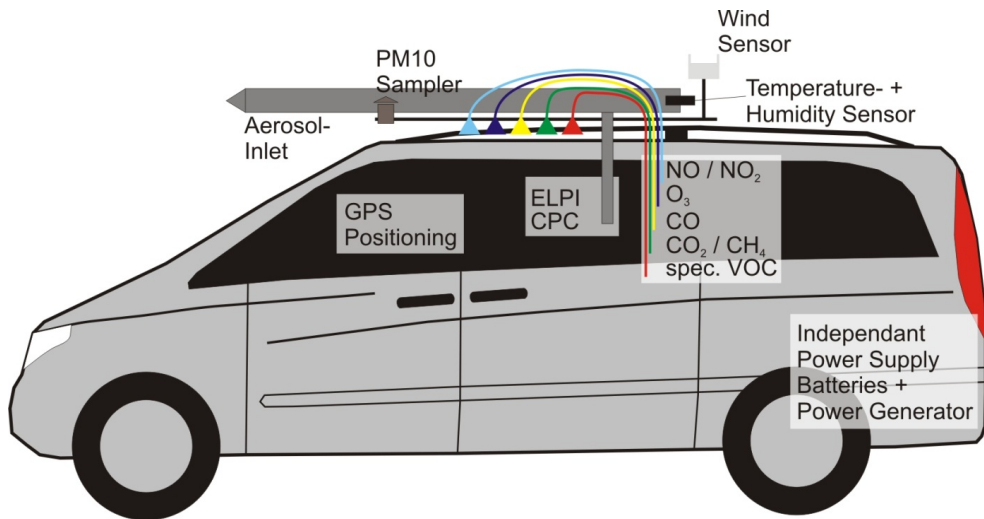
Eine Möglichkeit zur Analyse der räumlichen Konzentrationsverteilungen sowie zur Identifikation der Quellen von Emissionen ist die Durchführung von flächenhaft ausgedehnten Messungen. Dies erfordert entweder ein sehr dichtes Netz von Messstationen, oder aber die Durchführung von mobilen Messungen. Entsprechende Messungen mit mobilen Messfahrzeugen wurden bereits in der Schweiz [Bukowiecki et al., 2002; Weimer et al., 2009], in Finnland [Pirjola et al., 2009; Pirjola et al., 2004; Pirjola et al., 2006] sowie in den Niederlanden [Weijers et al., 2004], in Frankreich [Gouriou et al., 2004], im Großraum Los Angeles [Westerdahl et al., 2005] und im Großraum Düsseldorf sowie in der Bodensee-Region [Urban, 2010] durchgeführt. Die Studien zeigen die breitgefächerten Einsatzmöglichkeiten mobiler Messungen, von der flächenhaften Analyse der Konzentrationsverteilungen bis hin zur „Verfolgung“ einzelner Fahrzeuge zur detaillierten Analyse der Emissionen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten mobilen Messungen wurde das mobile Messlabor des Forschungszentrum Jülich (MOBILAB) verwendet. Das MOBILAB wurde im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit [Urban, 2010] aufgebaut. Das Grundkonzept wurde übernommen und ausgehend von den damaligen Erfahrungen und Unzulänglichkeiten umfassend optimiert und angepasst. Im Folgenden soll hier ein Überblick des aktuellen Zustands des mobilen Messlabors gegeben werden.

Wie schon in der vorangegangenen Arbeit liegt auch in dieser Arbeit ein Schwerpunkt der Messungen bei der Untersuchung von anthropogenen Emissionen. Entsprechend wurde die Messtechnik für Gas- und Partikelphase zusammengestellt. Das Konzept des MOBILAB erlaubt die mobile Durchführung von zeitlich hochaufgelösten Messungen. So ist es möglich, aus den zeitlich hochaufgelösten Messungen eine räumlich hochaufgelöste Übersicht der gemessenen Spurenstoffe für das Messgebiet zu erhalten. Die von Urban [2010] durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass die Messungen einer festen Station nur einen Bereich von wenigen hundert Metern entlang eines Straßenzuges abdecken. Mit dem MOBILAB ist es dagegen möglich, auch größere Gebiete flächenmäßig zu erfassen.

#### 3.1 Aufbau des Messfahrzeugs

Als Basisfahrzeug für das mobile Luftlabor dient ein Mercedes Vito mit extralangem Radstand. Eine schematische Übersicht des Fahrzeugs ist in Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung des Messfahrzeugs. Auf dem Dach befinden sich ein Aerosol-Einlass zur isokinetischen Probensammlung, ein PM10 Sammler für die Sammlung von Filterproben, die Einlässe für die Gasphasenmessgeräte sowie Sensoren für Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Windrichtung. Im Fahrzeuginneren befinden sich ein GPS-Logger zur Positionsbestimmung während der Messungen und das Stromversorgungssystem für die Messgeräte. Am Aerosol-Inlet sind ein Partikelzähler (CPC) und ein ELPI zur Vermessung der Partikelgrößenverteilung angeschlossen. An den Gasphaseneinlässen sind die Geräte zur Vermessung von NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> sowie die Ansaugleitungen für die diskontinuierlich gesammelten Proben zur spezifischen VOC-Analyse angeschlossen.

Die Größe des Basisfahrzeugs wurde gewählt, um ein Maximum an Mobilität und Einsatzfähigkeit auch in engen Innenstadt-Bereichen zu ermöglichen. Im Gegenzug müssen Einschränkungen beim maximalen Platzangebot und Gewicht der Messtechnik in Kauf genommen werden. Es zeigte sich, dass das gewählte Basisfahrzeug von der Größe und besonders wegen der maximal zulässigen Nutzlast nicht für die gesamte „gewünschte“ Messtechnik ausreichend dimensioniert ist. Um eine Messung aller gewünschten Substanzen zu ermöglichen, wurde das Messfahrzeug im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich mit einem Anhänger aufgerüstet. Aufbau und Ausstattung des zusätzlichen Anhängers ist in Abschnitt 3.4 näher beschrieben.

Bei vorherigen Messkampagnen wurde das Messfahrzeug mit einem Fahrer und zwei Operatoren zur Bedienung der Messtechnik betrieben. Zur Einsparung von Gewicht und Platz wurde im Messfahrzeug ein leistungsfähiger zentraler Messrechner installiert. Die Steuerung der Geräte wurde durch eine neue, im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Software, basierend auf LabView®, soweit automatisiert, dass der zweite Operator und der dafür benötigte Sitz eingespart werden konnten. So war es möglich, an der alten Position des Sitzes ein weiteres Rack zur Aufnahme von Messgeräten zu installieren.

Die Erfahrungen haben gezeigt, dass die Messsysteme soweit automatisch laufen, dass der Operator die Geräte zwar noch überwacht, aber Eingriffe während der Messfahrten in der Regel nicht mehr notwendig waren.

### 3.1.1 Meteorologische Parameter / Streckenaufzeichnung

Neben den im Folgenden beschriebenen Messsystemen werden auch Temperatur und Luftfeuchtigkeit sowie die Windrichtung während der mobilen Messungen aufgezeichnet. Der Sensor für die Temperatur- und Feuchtemessung (Vaisala HMT 330) ist im Aerosol-Einlassrohr angebracht und wird mit Außenluft umspült, um Probleme mit Spritzwasser und direkter Sonneneinstrahlung zu vermeiden. Allerdings haben die Erfahrungen während der Messkampagne in den Niederlanden gezeigt, dass die Temperaturmessungen bei sehr starker Sonneneinstrahlung weiterhin durch Strahlungswärme verfälscht werden können.

Der Windsensor (Vaisala WMT50) ist oberhalb des Aerosol-Einlassrohres auf dem Dach angebracht. Dieser Sensor sollte bei stationären Messungen dazu dienen, die Windrichtung im Nahfeld zu bestimmen. Bei den mobilen Messungen wird die Windgeschwindigkeit aber in erster Linie vom „Fahrwind“ bestimmt und ist somit nicht aussagekräftig für die zu vermessende Umgebung. Da der Windsensor zusätzlich einen Temperatursensor besitzt, der durch das Gehäuse des Sensors vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt ist, wurden diese Werte anstelle der teilweise fehlerbehafteten Messwerte des eigentlichen Temperatursensors zur Bestimmung der Außentemperatur verwendet.

Die Fahrtroute wird mittels eines GPS-Trackers (Wintec WBT 202) aufgezeichnet. Anhand der GPS-Tracks ist eine Zuordnung der als „Zeitreihen“ aufgezeichneten Messwerte zum Ort der Messung möglich. Zur Visualisierung der räumlichen Verteilung können die Konzentrationsfelder und Fahrtrouten der verschiedenen Messfahrten mittels Google Earth™ oder ähnlichen Programmen dargestellt werden. Zur zusätzlichen Dokumentation wurde während jeder Messfahrt ein Video der Umgebung vor dem Messfahrzeug mittels einer handelsüblichen Webcam aufgezeichnet. Dies bietet die Möglichkeit, einzelne Mess-Situationen im Nachhinein genauer zu analysieren.

### 3.1.2 Energieversorgung und Kühlung im MOBILAB

Gerade bei mobilen Messungen sind die Energieversorgung der Messtechnik und die Wärmeabfuhr kritische Parameter. Das Messfahrzeug war bereits mit einer unterbrechungsfreien Stromversorgung (Victron Energy, Multi Plus 3000) sowie einem weiteren Spannungswandler mit einer Maximalleistung von 1800 W ausgestattet. Als Stromquellen dienen die originale Lichtmaschine sowie ein nachträglich installierter Zusatzgenerator. Als Pufferspeicher dienen drei wiederaufladbare 100 Ah Gel-Batterien [Urban, 2010].

Im vollen Messbetrieb liegt die elektrische Leistungsaufnahme des Messfahrzeugs in der aktuellen Konfiguration mit ca. 3600 W in etwa gleichauf mit der Nominalleistung der verbauten Generatoren. Durch eine neue Verkabelung der Generatoren mit Optimierung der Kabelquerschnitte konnten Leitungsverluste soweit minimiert werden, dass die Messtechnik im Normalbetrieb vollständig von den Generatoren gespeist werden kann und kein nennenswerter Stromverbrauch aus den Batterien erfolgt. Bei stationären Messungen können die Geräte für ca. 30 Minuten aus den Pufferbatterien betrieben werden, danach ist eine externe Stromversorgung notwendig<sup>2</sup>. Es ist aber darauf hinzuweisen, dass das MOBILAB mit seinen kompakten Abmessungen für mobile Messungen und

---

<sup>2</sup> Bei sommerlichen Bedingungen, wie sie z.B. bei den Messungen in den Niederlanden auftraten, waren stationäre Messungen nicht praktikabel durchführbar, da sich die Messgeräte aufgrund der fehlenden Kühlleistung der Fahrzeug-Klimaanlage zu sehr aufheizten.



nicht für stationäre Messungen konzipiert wurde. Als Ersatz für eine flexibel positionierbare Messplattform, wie sie z.B. der 7.5t-Mess-LKW des Forschungszentrums<sup>3</sup> darstellt, ist das MOBILAB nicht gedacht und auch nur eingeschränkt geeignet.

Ein weiteres wichtiges Problem bei mobilen Messungen ist die Ableitung der Abwärme von den Messgeräten. Bei den ersten Messungen in den Niederlanden zeigte sich, dass bei Außentemperaturen über 30°C sowie starker Sonneneinstrahlung die Temperaturen der Messgeräte so weit anstiegen, dass die Photomultiplier der Stickoxid-Messgeräte nicht mehr ausreichend gekühlt werden konnten und Stickoxid-Messungen nicht möglich waren.

Da das verwendete Basisfahrzeug werksseitig zusätzlich zur Fahrerhaus-Klimaanlage mit einer weiteren Klimaanlage zur Klimatisierung des Passagier-/Laderaums ausgestattet war, wurde die kühle Luft der vorderen Klimaanlage über die vorderen Original-Ausströmer in den Innenraum geleitet, um das Gesamtvolumen zu klimatisieren. Die Kühlluft des zweiten Wärmetauschers wurde mit Hilfe eines umkonstruierten Ausströmers genutzt, um die besonders temperatursensiblen Stickoxid-Messgeräte zu kühlen, so dass nach Abschluss dieser Optimierungen auch Messungen bei Außentemperaturen von 30°C und mehr problemlos möglich waren.

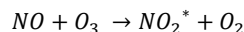
## 3.2 Gasphasenmesssysteme

Als relevante Spurengase wurden NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, Methan und Ozon gemessen. Die Verwendung von PFA-Leitungen zur Probenansaugung an der Dachreling in direkter Nähe zum Partikel-Einlasssystem hat sich bewährt und wurde nicht geändert gegenüber [Urban, 2010].

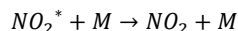
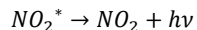
### 3.2.1 Stickoxide

Zur Vermessung von NO und NO<sub>2</sub> wurden Chemilumineszenz-Detektoren (CLD770) verwendet. Das Messprinzip basiert darauf, dass NO mit Ozon reagiert. Dabei entsteht angeregtes NO<sub>2</sub>. Bei der Desaktivierung des NO<sub>2</sub> kann dann eine Chemilumineszenz im Infrarot-Bereich oberhalb von 600 nm gemessen werden.

Im ersten Schritt reagiert das NO mit dem Ozon:



Das aktivierte NO<sub>2</sub> kann dann unter Chemilumineszenz spontan oder durch Stöße mit anderen Molekülen deaktiviert werden. Um die strahlungslose Deaktivierung möglichst zu vermeiden, wird die Reaktion bei einem Druck von 20 mbar in der Reaktionskammer durchgeführt. Das Ozon wird in der Reaktionskammer im Überschuss vorgelegt.



Die Intensität der Chemilumineszenz ist proportional zur Konzentration des angeregten NO<sub>2</sub> und wird mit einem gekühlten Photomultiplier gezählt [Drummond et al., 1985; Volz und Drummond, 1984].

---

<sup>3</sup> Der Mess-LKW des Forschungszentrums wurde im Gegensatz zum MOBILAB nicht für mobile Messungen während der Fahrt, sondern als flexibel positionierbare Messstation für stationäre Messungen an verschiedenen Orten entwickelt, siehe z.B. [T. Schmitz, 1997; D. Klemp et al., 2002; Konrad et al., 2003].

Da der Photomultiplier alle Photonen im Infrarot-Bereich zählt, erhält man auch ohne NO im Messgas ein Hintergrundsignal<sup>4</sup>, das vom Messsignal abgezogen werden muss. Zur Bestimmung des Hintergrundsignals wird wechselweise ein Reaktionsvolumen zwischen Mischkammer und Photomultiplier geschaltet. In diesem Reaktionsvolumen klingt die sehr schnelle Chemilumineszenz-Reaktion des angeregten NO<sub>2</sub> vollständig ab. Langsamere Reaktionen, die für das Hintergrundsignal sorgen, können dann im Photomultiplier detektiert werden.

So kann für Messungen mit einer Integrationszeit von 5 Sekunden eine Nachweisgrenze von 40 ppt und eine 1 $\sigma$  Standardabweichung von 5 bis 10% erreicht werden.

Die Messung von NO<sub>x</sub> als Summe aus NO und NO<sub>2</sub> erfolgt ähnlich. Bei dem hierzu verwendeten CLD-Gerät wurde ein mit Hochleistungs-LEDs bestückter photolytischer Konverter (Droplet Measurement Technologies, Inc.; Boulder, Colorado USA) mit einer Konversionseffizienz von ca. 50% vorgeschaltet, so dass das NO<sub>2</sub> zu NO photolysiert wird. Anschließend kann dann das so erzeugte NO, wie oben beschrieben, nachgewiesen werden. NO<sub>2</sub> kann dann als Differenz von NO und NO<sub>x</sub> berechnet werden.

Für NO<sub>2</sub> wird aufgrund der Konversionseffizienz des photolytischen Konverters bei einer Integrationszeit von 5 Sekunden eine Nachweisgrenze von 80 ppt und einer 1 $\sigma$  Standardabweichung von 10% erreicht.

### 3.2.2 Ozon

Übliche kommerziell erhältliche Ozon-Messgeräte messen mittels UV-Absorption und erreichen Nachweisgrenzen im Bereich von 1 ppb bei einer Zeitauflösung im Minutenbereich. Da diese Zeitauflösung für mobile Messungen zu gering ist, wurde ein im Forschungszentrum Jülich modifiziertes Chemilumineszenz-Messgerät (CLD770) verwendet<sup>5</sup>. Bei diesem Chemilumineszenz-Ozon-Messgerät wird NO im Überschuss zum Messgas gegeben und die Chemilumineszenz analog zum Verfahren bei den Stickoxiden gemessen. Das für die Ozon-Messung verwendete CLD-Gerät besaß jedoch kein Reaktionsvolumen zur Bestimmung des Hintergrundes, so dass die Subtraktion des Hintergrundes bei den Ozon-Messungen manuell erfolgen muss. Zur Kalibration des Ozon-Signals werden die Zählraten des Chemilumineszenz-Gerätes zur Konzentrationsbestimmung mit den Messwerten eines „langsamen“ kommerziellen UV-Ozon-Messgeräts (ThermoElektron TE 43) abgeglichen.

Von *Urban* [2010] konnte gezeigt werden, dass so eine empfindliche Ozon-Messung mit Sekundenauflösung und einer Detektionsgrenze von ca. 20 ppt möglich ist.

### 3.2.3 CO

Zur hochaufgelösten Bestimmung der CO-Konzentration wurde ein UV-Resonanz-Fluoreszenz-Messgerät (Aerolaser, AL5002) verwendet. Der Prototyp des Geräts wurde im Forschungszentrum Jülich entwickelt und ist in *Gerbig et al.* [1999] beschrieben.

<sup>4</sup> Neben NO können beispielsweise auch Olefine mit Ozon reagieren und dann ebenfalls eine Chemilumineszenz zeigen.

<sup>5</sup> Die für die Ozon-Messung notwendigen Modifikationen und Optimierungen des CLD-Gerätes wurden im Forschungszentrum von Dr. Franz Rohrer entwickelt und dort erstmals an der Saphir-Kammer eingesetzt.

Bei sekunden aufgelösten Messungen wird die Nachweisgrenze auf 1.5 ppb und die  $1\sigma$  Standardabweichung auf 1.3 ppb abgeschätzt.

### 3.2.4 CO<sub>2</sub> / Methan

Zur Messung wurde ein kommerziell erhältliches Cavity-Ringdown Spektrometer (Picarro G2311) mit einer Zeitauflösung von 10 Hz verwendet. Der große Vorteil des Picarro-Spektrometers liegt neben der hohen Zeitauflösung auch in seinem geringen Wartungsaufwand, da das System weitgehend autonom arbeitet.

Bei einer Auflösung von 10 Hz ist die Unsicherheit der CO<sub>2</sub>-Messung im Messbereich von 300 bis 500 ppm mit  $\leq 200 \text{ ppb}$  ( $1\sigma$ ) angegeben. Für Methan liegt die Unsicherheit im Messbereich zwischen 1 und 3 ppm bei  $\leq 3 \text{ ppb}$  ( $1\sigma$ ) [Picarro, 2011].

### 3.2.5 Kohlenwasserstoffe

Zur Vermessung der Konzentrationen spezifischer Kohlenwasserstoffe wurden diskontinuierlich Behälterproben in silanisierten Edelstahlbehältern (RESTEK, SilcoSteel®) gesammelt. Aus Gewichts- und Platzgründen wurden die Probenbehälter im Mess-Anhänger (siehe Abschnitt 3.4) installiert. Die Probensammlung wurde zu diesem Zweck automatisiert und per Computer gesteuert. Die weitere Analyse erfolgte im Labor und entspricht zu weiten Teilen dem in [Ehlers, 2009; Urban, 2010] beschriebenen Prozedere. Eine Liste mit den detektierbaren Substanzen und den entsprechenden Nachweisgrenzen findet sich im Anhang A.1. Im Folgenden sollen hier nur Unterschiede und Erweiterungen beschrieben werden.

Um die Identifikation von nicht im Gas-Standard enthaltenen Substanzen zu ermöglichen und die Identifikation der Peaks im Falle von verschobenen Retentionszeiten abzusichern, wurde das GC-System um ein Massenspektrometer erweitert. Beim alten GC-System wurden die Substanzen nach der Trennung in der GC-Säule in einen Flammen-Ionisations-Detektor (FID) geleitet und in einer Wasserstoff-Flamme verbrannt. Der Nachweis erfolgte dann durch Messung der Flammen-Ionisation. Ein großer Vorteil des FID-Detektors ist der Dynamik-Bereich mit einem linearen Response für Kohlenwasserstoffe über mehrere Größenordnungen. Der Nachteil des FID ist, dass der Nachweis nur über den verbrannten Kohlenstoff erfolgt. Ein eindeutiger Nachweis ist also nur dann möglich, wenn die einzelnen Substanzen in der GC-Säule vollständig voneinander getrennt werden. Außerdem gibt es keinerlei Informationen über die Art der Substanzen. Die Identifikation kann nur über die Retentionszeit oder eventuell über eine relative Retentionszeit erfolgen. Dies birgt das Risiko von Fehlidentifikationen bei Proben, die unbekannte, nicht im Gas-Standard vorhandene Substanzen, enthalten.

Das Problem der Identifikation unbekannter Substanzen lässt sich durch Einsatz eines Massenspektrometers (MS) lösen. Im Massenspektrometer werden die nachzuweisenden Substanzen ionisiert und dabei teilweise fragmentiert. Die Massen der Substanzen bzw. die Massen der Fragmente werden dann detektiert. So ist eine Identifikation der Substanzen unabhängig von der Retentionszeit möglich. Die Kombination aus beiden Informationen ermöglicht dann eine eindeutige Identifikation. Ein weiterer Vorteil des Massenspektrometers ist, dass bei überlagerten Peaks eine Zuordnung der Anteile der verschiedenen Substanzen anhand der jeweiligen Massenspuren möglich ist. Als Nachteil des Massenspektrometers muss hier der deutlich schmalere Dynamik-Bereich des

Detektors bei nur eingeschränkt linearem Response genannt werden. Eine sichere Quantifizierung der zu analysierenden Substanzen erfordert hier einen deutlich größeren Kalibrationsaufwand.

Bei dem hier verwendeten GC-MS-System wurden die Vorteile beider Detektoren kombiniert. Dazu wird das Probengas nach dem Ausgang der GC-Säule auf die verschiedenen Detektoren gesplittet. Ein Teil der Probe wird wie bisher in den FID-Detektor zur quantitativen Bestimmung geführt, ein Teil wird in das Massenspektrometer zur qualitativen Bestimmung geleitet und ein weiterer Teil wird in einen Flamm-Polarisations-Detektor (FPD) geleitet. Bei der Analyse der hier vorgestellten Messungen wurde der FPD-Detektor nicht genutzt. Die Messunsicherheit bei den atmosphärischen Messungen ist in *Urban* [2010] für die einzelnen Substanzen detailliert untersucht worden. Im Mittel wurde eine Messunsicherheit von 6% und eine Detektionsgrenze von  $\leq 10$  ppt abgeschätzt. Die Datenqualität wird überwacht durch laufende Kontroll- und Kalibrations-Messungen sowie die Teilnahme an einem Messvergleich im Rahmen des europäischen ACTRIS-Projekts (**A**erosols, **C**louds, and **T**race gases **R**esearch **I**nfra**S**tructure Network).

### 3.3 Partikelmesssysteme

Für die Partikelmessungen wurde ein Probennahmerohr zur isokinetischen Probensammlung entwickelt. Das von *Urban* [2010] entwickelte System wurde unverändert eingesetzt. Am isokinetischen Einlass-System waren die hochauflösenden Partikelmessgeräte angeschlossen.

#### 3.3.1 ELPI

Zur Aufnahme einer zeitlich hochaufgelösten Größenverteilung der Aerosol-Partikel wurde ein kommerzieller Electrical Low Pressure Impactor (Decati, ELPI) verwendet. Bei den von *Urban* [2010] beschriebenen Messungen wurden so Partikel im Bereich von 30 nm bis 10  $\mu$ m gemessen. Um die Abscheidecharakteristik des Impaktors für kleine Partikel zu optimieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine „Filter-Stage“ zur Erfassung auch kleinster Partikel in den Impaktor des ELPIs eingefügt und im Gegenzug die Stufe 12 entfernt. Durch diese Erweiterung des Messbereichs können dann Partikel von 7 nm bis maximal 10  $\mu$ m abgeschieden und gemessen werden.

Da das ELPI aufgrund seines Messprinzips nicht als völlig erschütterungsresistent betrachtet werden kann, wurden vor Beginn der Messkampagne ausgiebige Testfahrten durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die von Erschütterungen verursachten Störungen das Grundrauschen im gewählten Messbereich nicht merklich vergrößern und Erschütterungen des Messgeräts somit keine signifikante Fehlerquelle darstellen. Ein zusätzlicher Vergleich der mittels ELPI gemessenen Partikelzahlen mit den CPC-Resultaten zeigte ebenfalls eine gute Übereinstimmung beider Geräte.

#### 3.3.2 CPC

Zur Absicherung der ELPI-Messungen wurde das Messfahrzeug mit einem kommerziell erhältlichen Partikelzähler (TSI, CPC 3875) aufgerüstet. Durch Vergleich der Gesamtpartikelanzahl von ELPI und CPC können Gerätefehler erkannt und bei der Auswertung ausgeschlossen werden. Der CPC zählt Partikel oberhalb von 5 nm, es wird keine Größenverteilung aufgenommen. Partikel, die für die direkte optische Detektion zu klein sind, wachsen in einer übersättigten Wasserdampf-Atmosphäre an und können dann gezählt werden.

### 3.3.3 PM10-Filterproben

Die diskontinuierliche Sammlung der PM10-Filterproben erfolgte, wie in *Urban* [2010] beschrieben, direkt oberhalb des Messfahrzeugs an der vorderen Dachkante. Es wurde bei jeder Messfahrt ein Filter belegt. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Messungen konnte die Filterprobensammlung vom Fahrzeuginneren ein- und ausgeschaltet werden. So konnten die Filterproben selektiv an charakteristischen Orten bzw. Gebieten gesammelt werden. Während der Messungen im ländlichen Hintergrundgebiet in den Niederlanden wurden z.B. die Stadtdurchfahrten durch Rotterdam von der Filterprobensammlung ausgenommen. Bei den Tunnelmessungen in Düsseldorf und Bonn erfolgte die Filterprobensammlung nur während der Tunnel-Passagen.

Die Filterproben wurden zuerst für eine gravimetrische PM10 Bestimmung zum Vergleich mit den aus den ELPI-Messungen berechneten Massenkonzentrationen genutzt, zusätzlich wurden die Filter mittels EC/OC-Analyse untersucht.

### 3.3.4 EC/OC-Analyse

Die im Rahmen der Messfahrten gesammelten PM10 Filterproben wurden im Anschluss an die gravimetrische Auswertung auf den Gehalt an elementarem und organischem Kohlenstoff analysiert. Die für solche Analysen kommerziell erhältlichen Geräte sind für die Analyse von größeren Probenmengen konzipiert und für die Analyse von Feinstaubproben mit Probenmengen im Mikrogramm-Bereich in der Regel nicht empfindlich genug. Bei den kommerziell erhältlichen Geräten (z.B. Sunset Analyzer, Sunset Labs [Birch und Cary, 1996]) werden die Proben zuerst in einer sauerstofffreien Atmosphäre aufgeheizt. Die Detektion erfolgt dann z.B. mittels FID. Hierbei können aber je nach Zusammensetzung der organischen und elementaren Kohlenstoff-Anteile Interferenzen auftreten.

Für die Analyse von Feinstaubproben zu Forschungszwecken wurden schon früh empfindlichere Geräte entwickelt [Cadle et al., 1980]. Das Verfahren von [Cadle et al.] basiert auf der Oxidation der Proben mit anschließendem CO<sub>2</sub>-Nachweis im Infrarot-Bereich. Auf Grundlage dieses Prinzips wurde ein ähnliches System zur EC/OC-Analyse von Feinstaubproben aus Außenluftmessungen zusammen mit Dr. Dieter Klemp und Dr. Franz Rohrer im Forschungszentrum Jülich entwickelt. Das System wurde im Rahmen einer Bachelor-Arbeit [Kofahl, 2012] evaluiert und dokumentiert. Der finale Aufbau ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Betriebsparameter und der Aufbau wurden soweit optimiert, dass das System mittlerweile routinemäßig im Laborbetrieb eingesetzt wird<sup>6</sup>.

Zur Probensammlung wurden Quarzfaserfilter verwendet, die vorher bei 800°C in synthetischer Luft ausgeheizt wurden, um eine Verfälschung der Messergebnisse durch Produktionsrückstände zu vermeiden. Nach der Probensammlung wurden die Filterproben im Sauerstoffstrom bis auf 750°C aufgeheizt. Der Gasstrom wurde dann durch einen Oxidationskatalysator geleitet, um organische Substanzen, die im Ofen abgedampft wurden, vollständig zu CO<sub>2</sub> zu oxidieren. Der elementare Kohlenstoff wird bei höheren Temperaturen direkt oxidiert, hier wäre im Gegensatz zur OC-Phase kein zusätzlicher Katalysator notwendig. Die Detektion des CO<sub>2</sub> erfolgte dann über ein kommerziell

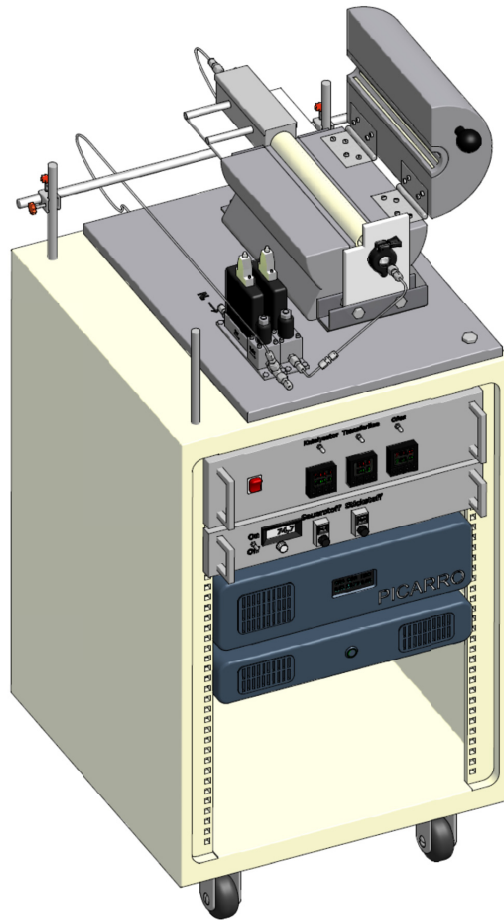
<sup>6</sup> Neben den „eigenen“ Feinstaubproben wurden hier auch Dieselrußproben im Auftrag des TÜV-Rheinland analysiert. Durch angepasste Betriebsparameter ist es mit diesem System auch möglich, die für die Regeneration von Diesel-Partikel-Filtern wichtige Abbrand-Temperatur von Dieselruß zu bestimmen. Hier wurden bereits Untersuchungen in Kooperation mit dem FEV European Technical Center in Alsdorf durchgeführt.

erhältliches Cavity-Ringdown-Spektrometer (Picarro Inc.). Die Unterscheidung zwischen den elementaren und organischen Kohlenstoff-Anteilen der Proben erfolgt anhand des Temperaturprofils des Analysenofens.

Neben der Analyse von Partikelproben als Hauptanwendung, für die das EC/OC-System konstruiert und optimiert wurde, hat sich auch noch ein weiteres Anwendungsgebiet zur Konzentrationsbestimmung in Gasproben entwickelt. Im Forschungszentrum Jülich wird die Atmosphären-Simulationskammer „Saphir“ zur Untersuchung von atmosphärischen Prozessen unter kontrollierten Bedingungen betrieben. Für Studien zum Kohlenwasserstoff-Abbau ist es notwendig, die zu untersuchenden Substanzen in bekannten Konzentrationen in die Kammer einzuspritzen. Die entsprechenden Gasmischungen werden aus flüssigen Reinsubstanzen hergestellt, die im  $\mu\text{L}$ -Bereich in evakuierte SilcoCan®-Behälter eingespritzt werden. Anschließend werden die Behälter mit synthetischer Luft aufgedrückt, um so eine gasförmige Mischung zu erhalten. Die Erfahrungen haben aber gezeigt, dass bei der Einspritzung Verluste von bis zu 50% in der Gasphase beobachtet werden können. Mögliche Ursachen sind Verlustprozesse wie z.B. Tröpfchenbildung im Behälter. Dies wirkt sich dann auch auf die Unsicherheit bei der Festlegung der Start-Konzentrationen in der Saphir-Kammer aus. Für die Einspritzung von Reinsubstanzen kann dieses Problem vermieden werden, wenn mit Hilfe des EC/OC-Systems der Kohlenstoff-Gehalt in der Gasmischung im SilcoCan®-Behälter bestimmt wird. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten die Unsicherheiten bei Kalibrierversuchen in der Saphir-Kammer im Rahmen einer laufenden Doktorarbeit<sup>7</sup> deutlich reduziert werden.

---

<sup>7</sup> M. Kaminski, Dissertation in Vorbereitung



**Abbildung 5:** Finaler Aufbau des EC/OC-Analysensystems: Das System wurde in einem halbhohen fahrbaren Rack aufgebaut. Auf dem Rack wurde ein Rohröfen zur Ausheizung der Proben installiert. Um sicherzustellen, dass die organischen Substanzen vollständig oxidiert werden und sich nicht in den Leitungen ablagern können, wurde der dafür notwendige Katalysator direkt an den Ofen angeschlossen. Die für die Analysen notwendigen Flüsse von Sauerstoff und synthetischer Luft werden mit Hilfe zweier neben dem Ofen installierter Flow-Controller (Brooks) bereitgestellt. Im Rack wurden die Steuergeräte für die Ofenheizung und die Flow-Controller sowie die Schnittstelle zum Messrechner installiert. Direkt darunter wurde das zur Bestimmung der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen verwendete Cavity-Ringdown-Spektrometer (Picarro) installiert. Grafik aus: [Kofahl, 2012]

### 3.4 Erweiterung des MOBILAB

Im Rahmen der Vorbereitungen für die Messkampagne in den Niederlanden zeigte sich, dass es nicht möglich war, die gesamte Messtechnik im Messfahrzeug unterzubringen, ohne das zulässige Gesamtgewicht zu überschreiten. Daher wurde entschieden, kurzfristig einen Anhänger zur Erweiterung der Messkapazitäten anzumieten.

Im Anhänger wurden ein zusätzliches Ozon-Messgerät sowie die Behälter für die in Abschnitt 3.2.5 beschriebene diskontinuierliche Kohlenwasserstoff-Probensammlung untergebracht.

Um sicherzustellen, dass sämtliche Geräte die gleichen Luftmassen vermessen, wurden alle Probeneinlässe am Dach des Messfahrzeugs in unmittelbarer Nähe des Aerosol-Einlasssystems angebracht. Die Probenzuleitungen für den Anhänger wurden vom Messfahrzeug durch PFA-Leitungen nach hinten geführt. Daher kamen nur Gasphasen-Messsysteme für den Einbau in den Anhänger in Frage. Die Behälterproben wurden in den Anhänger ausgelagert, da die Behälter relativ schwer sind und die Probensammlung mit den Behältern lediglich einen geringen Stromverbrauch für eine kleine Membranpumpe und die Magnetventile erfordert. Die Steuerung der Magnetventile erfolgte durch den zentralen Messrechner mittels eines Labview®-basierten Steuerprogramms. Bei dem verwendeten Ozon-Messgerät handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Gerät (ThermoElectron TE-49) mit einem Stromverbrauch von ca. 100 W im Dauerbetrieb.

Die Stromversorgung des Anhängers wurde durch einen Wechselrichter mit unterbrechungsfreier Stromversorgung (Victron Energy Multi Plus 3000) sichergestellt. Während der Messfahrten dienten zwei im Anhänger untergebrachte Blei-Gel-Batterien mit einer Gesamtkapazität von 200 Ah bei 12 V als Energiequelle im Anhänger. Bei einem Stromverbrauch von ca. 16 A bei 12 V war so eine maximale Messzeit von 10 Stunden möglich.

### 3.5 Übersicht MOBILAB

Durch die hier beschriebenen Optimierungen der Geräteausstattung und der Versorgungssysteme konnten die Messzeiten und die Zuverlässigkeit (reliability) des MOBILAB deutlich gesteigert werden. Eine Übersicht der aktuell im MOBILAB verwendeten Messtechnik ist in Tabelle 1 dargestellt.

Messgröße	Messgerät / Messprinzip	Zeitauflösung / Probennahmezeit	Unsicherheit ( $1\sigma$ )	Nachweisgrenze
Partikelzahl	ELPI (7 nm – 10 $\mu$ m)	1s	10%	100 [# / cm <sup>3</sup> ]
Partikelmasse PM10	Filtersammler & EC / OC Analyse	1 Tag	5%	5 $\mu$ g
NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	CLD 770 Chemilumineszenz	5 s	5% (NO & NO <sub>2</sub> ) 10% (O <sub>3</sub> )	40 ppt (NO & O <sub>3</sub> ) 80 ppt (NO <sub>2</sub> )
CO	UV-Resonanz-Fluoreszenz	1s	1.3 ppb	1 ppb
Kohlenwasserstoffe	Sammlung in SilcoCan® Beh. Analyse mit Agilent 6890	10 Proben / Tag 3 Min / Probe	6%	< 10 ppt
CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Cavity-ringdown Spektrometer	0.1 s	$\leq 200$ ppb (CO <sub>2</sub> ) $\leq 3$ ppb (CH <sub>4</sub> )	$\approx 200$ ppb (CO <sub>2</sub> ) $\approx 3$ ppb (CH <sub>4</sub> )
Temperatur & RH	Vaisala HMT 330	1 s	0.2 °C / 1% rH	-
Windrichtung & Windgeschwindigkeit	Vaisala WMT 50	1 s	5%	-
Position	Wintec WBT202	1 s	5 m	-

Tabelle 1: Übersicht der im MOBILAB verwendeten Messtechnik.

Die Erfahrungen aus den Messkampagnen haben gezeigt, dass Messfahrten mit einer Gesamtdauer von 10 Stunden problemlos möglich waren. Dabei zeigte sich, dass nicht die mobile Energieversorgung, sondern die Kühlung der verwendeten Messgeräte die Begrenzung darstellt.



## 4 Messungen im Rahmen der PEGASOS-Kampagne

Im Rahmen der mit EU-Mitteln geförderten **Pan-European Gas-AeroSOIs-climate interaction Study** (PEGASOS) wurden in den Jahren 2012 und 2013 umfangreiche Messungen in verschiedenen Regionen in Europa durchgeführt. Im Zentrum der PEGASOS-Kampagne standen Messungen an Bord des Zeppelin NT, welcher als Messplattform zur Untersuchung von atmosphärenchemischen Prozessen in verschiedenen Höhen bzw. Schichten in der Atmosphäre diente. Dabei sollten Spurenstoff-Abbau, Partikelbildung und Radikalchemie in den unterschiedlichen Schichten der Atmosphäre untersucht werden. Die fluggetragenen Messungen mit dem Zeppelin wurden in der Nähe von stationären Messstationen am Boden („super sites“) durchgeführt, um die Ergebnisse der Zeppelin-Messungen mit diesen Daten zu verknüpfen. Bei den Messungen im Großraum Rotterdam war dies der meteorologische Messturm des Königlich-Niederländischen Meteorologischen Instituts (KNMI) in der Nähe von Cabauw.

Das Messgebiet umfasste das städtische Ballungsgebiet um Rotterdam, die angrenzenden ländlichen Hintergrundgebiete sowie die umliegenden Küsten- und Hafenregionen. Außerdem wurde ein ausgedehntes Waldgebiet in der Provinz Gelderland angefahren. Eine Übersicht der vom MOBILAB zurückgelegten Messstrecken ist in Abbildung 6 dargestellt.



**Abbildung 6:** Gesamtübersicht der vom MOBILAB befahrenen Strecken während der PEGASOS-Kampagne im Zeitraum vom 17.05.2012 bis zum 27.05.2012 in den Niederlanden. Das MOBILAB war zu dieser Zeit am Flughafen Rotterdam stationiert. Die während der Messungen vom MOBILAB zurückgelegten Strecken sind in cyan dargestellt.

Das MOBILAB war während der Messungen vom 17.05.2012 bis 27.05.2012 am Flughafen in Rotterdam stationiert. Es wurden insgesamt 11 Messfahrten mit einer Gesamtstrecke von 3500 km und einer Gesamtzeit von ca. 60 Stunden durchgeführt. Während der Zeppelin-Flüge diente das

MOBILAB als mobile Bodenstation. An Tagen, an denen keine Flüge möglich waren, wurden zusätzliche Messfahrten in den ländlichen Hintergrundgebieten um Rotterdam durchgeführt.

Die Messungen des MOBILAB in den Niederlanden sollten in erster Linie dazu dienen, eine umfangreiche Datenbasis für weitere Analysen zu schaffen. Die geplante Auswertung umfasst vier Kernpunkte:

1. Verknüpfung der MOBILAB-Messungen mit den Zeppelin-Messungen
2. Untersuchung der regionalen Verteilungen von Spurenstoffen bzw. Partikeln
3. Evaluierung von Modellvoraussagen anhand der MOBILAB-Messungen
4. Schaffung einer Datenbasis für die Konzentrationen von atmosphärenchemisch relevanten VOCs und VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnissen

#### **4.1 Verknüpfung der MOBILAB-Messungen mit den Zeppelin-Messungen**

Bereits im Rahmen der ZEPTEP-2 Kampagne konnte von *Urban* [2010] gezeigt werden, dass die an Bord des Zeppelins während einer Zwischenlandung gemessenen Konzentrationen mit den vom MOBILAB in unmittelbarer Nähe gemessenen Konzentrationen gut übereinstimmen.

Nachdem nun die prinzipielle Vergleichbarkeit der Messwerte von den beiden mobilen Plattformen nachgewiesen war, sollte untersucht werden, welche zusätzlichen Erkenntnisse aus einer Verknüpfung der am Boden gemessenen Konzentrationen mit den während des Fluges an Bord des Zeppelins gemessenen Werten gezogen werden können. Ziel war es, ein möglichst vollständiges Bild der Konzentrationsverteilung relevanter Spurenstoffe in den verschiedenen Schichten zu erhalten. Die Messungen bieten hier die Möglichkeit, die Konsequenzen der Schichtung der Atmosphäre nicht nur über meteorologische Parameter wie Temperatur oder Feuchte, sondern auch anhand der atmosphärenchemischen Prozesse zu untersuchen.

Mit dem Zeppelin sind Messungen in verschiedenen Höhen möglich. Die untere Grenze des Messbereichs für den Zeppelin wird durch Vorschriften und Sicherheitsanforderungen bestimmt. Flughöhen von 50 m über Grund sind daher nur an wenigen Stellen möglich. Dieser vom Zeppelin nicht erreichbare Bereich direkt am Boden kann durch die mobilen Messungen des MOBILAB flächenhaft erfasst werden.

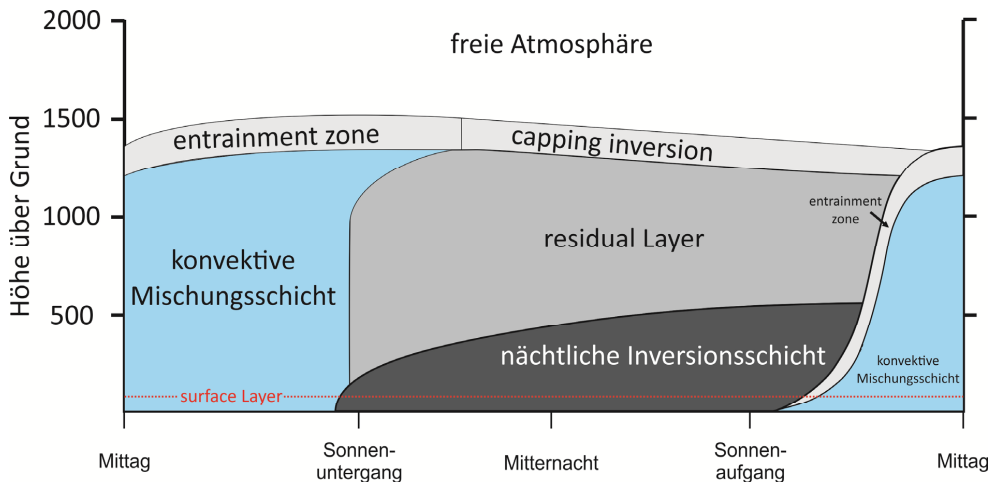


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Schichten der Atmosphäre nach Stull [1988]. Einzelheiten siehe Text.

In Abbildung 7 ist eine schematische Übersicht der atmosphärischen Schichtung nach Stull [1988] dargestellt: Während des Tages erwärmt sich die Erdoberfläche aufgrund der Sonneneinstrahlung. Die Luft in der untersten Schicht (surface layer) erwärmt sich und steigt auf. Dies führt zu einer turbulenten Durchmischung der konvektiven Mischungsschicht. Kurz vor Sonnenuntergang wird der Erdboden von der Sonne immer weniger erwärmt, die Luft in den untersten Schichten wird nicht mehr aufgeheizt und steigt nicht mehr auf. Während der Nacht bildet sich eine Inversionsschicht aus. Die Emissionen während der Nacht reichern sich in dieser Schicht an. Die darüber liegende Schicht verbleibt als „residual layer“. Kurz nach Sonnenaufgang wird der Erdboden wieder erwärmt und es bildet sich wieder eine konvektive Mischungsschicht aus. Mit dem Anwachsen der Mischungsschicht wird der „residual layer“ dann auch wieder durchmischt.

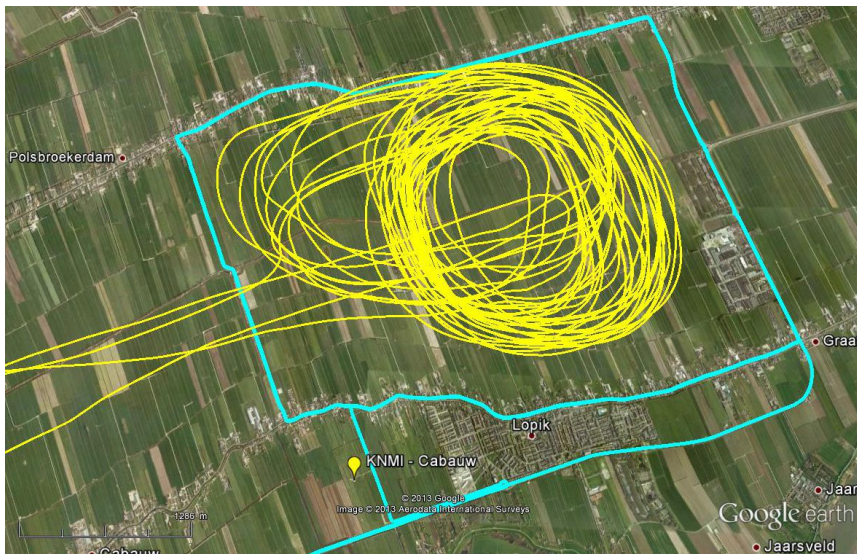
Mit Hilfe der MOBILAB-Messungen kann die unterste Schicht der Atmosphäre (surface layer) untersucht werden. Während des Tages kann die konvektive Mischungsschicht mit Hilfe des Zeppelins in verschiedenen Höhen vermessen werden. In der Zeit kurz nach Sonnenaufgang ist es mit Hilfe der Zeppelin-Messungen in verschiedenen Höhen möglich, sowohl die nächtliche Inversionsschicht als auch die sich neu bildende konvektive Mischungsschicht zu untersuchen. Insbesondere können die Höhe der Schichtung und der zeitliche Verlauf der atmosphärenchemischen Prozesse analysiert werden.

#### 4.1.1 Untersuchung der unteren Schichten der Atmosphäre am 27.05.2012

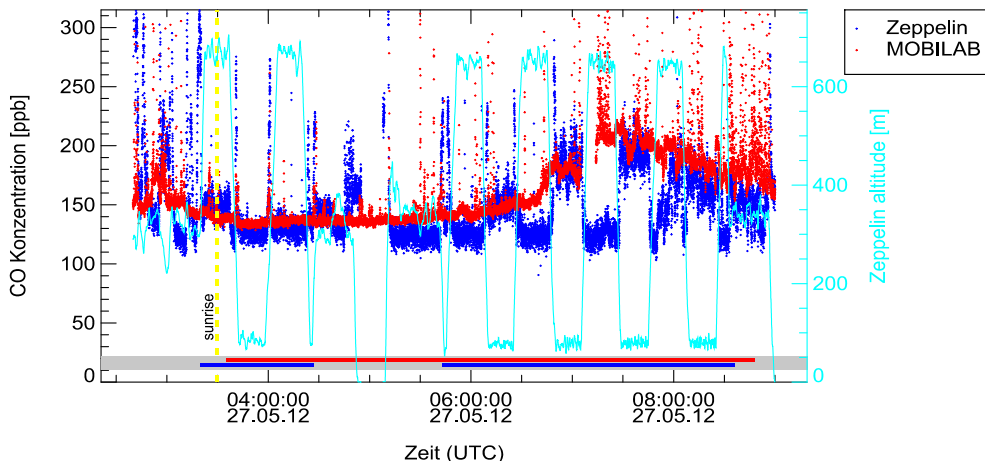
Am 27.05.2012 sollte die Schichtung der Atmosphäre bei Sonnenaufgang untersucht werden. Die Messungen wurden in der Nähe zum Meteorologischen Messturm des KNMI bei Cabauw durchgeführt. In diesem Gebiet flog der Zeppelin mit einer minimalen Flughöhe von 50 m, um möglichst detaillierte Höhenprofile zu erfassen. Die zeitliche Entwicklung der Prozesse soll hier am Beispiel CO betrachtet werden<sup>8</sup>. Der 27.05.2012 bietet sich für diesen Vergleich an, da die Messungen am frühen Sonntagmorgen in einem ländlichen Gebiet mit wenig Straßenverkehr durchgeführt wurden. Während der Messungen auf dem untersten Flugniveau betrug der Abstand

<sup>8</sup> Die CO Messungen in Zeppelin und MOBILAB erfolgten mit nahezu baugleichen Geräten. Die CO-Messungen an Bord des Zeppelins wurden von Dr. Franz Rohrer durchgeführt und ausgewertet.

zwischen Zeppelin und MOBILAB teilweise weniger als 100 m. Eine Übersicht der Tracks von Zeppelin und MOBILAB ist in Abbildung 8 dargestellt, in Abbildung 9 sind die Messwerte von MOBILAB und Zeppelin gegenübergestellt.



**Abbildung 8:** Ausschnitt der Flugstrecke des Zeppelins (gelb) und der Fahrstrecke des MOBILAB (cyan) für die Messungen vom 27.05.2012. Da das MOBILAB dem Straßenverlauf folgte, liegt der Track der einzelnen Runden übereinander, das Messgebiet wurde insgesamt zehnmal umrundet.



**Abbildung 9:** Übersicht der CO-Messungen vom 27.05.2012 im ländlichen Hintergrund in der Nähe von Cabauw. Die MOBILAB-Messungen zeigen einige Peaks, die deutlich über dem Grundniveau liegen. Diese Peaks wurden von einzelnen Fahrzeugen im Straßenverkehr verursacht, ihre Häufigkeit nimmt ab ca. 8:30 Uhr deutlich zu. Die Zeppelin-Messungen (blau) zeigen zeitweise eine deutliche Abhängigkeit von der Flughöhe des Zeppelins (cyan). Die roten bzw. blauen Balken am unteren Rand markieren die Messungen, die im oben gezeigten Messgebiet durchgeführt wurden. Der Zeitpunkt des Sonnenaufgangs ist gelb markiert. Das größere Rauschen der Messungen an Bord des Zeppelins ist auf das verwendete Messgerät zurückzuführen und hat für die Auswertung keine Signifikanz.

In Abbildung 9 ist eine Übersicht der CO-Messungen vom 27.05.2012 dargestellt. Während der Anfahrt zum Messgebiet (bis ca. 3:30 Uhr<sup>9</sup>) zeigen die Messungen von Zeppelin und MOBILAB deutliche Peaks in den Konzentrationen, die auf einzelne Emissionsquellen im Ballungsraum Rotterdam zurückzuführen sind. Hier befinden sich Zeppelin und MOBILAB beide in der nächtlichen Inversionsschicht, so dass die Messungen von den nächtlichen Emissionen der Stadt Rotterdam beeinflusst werden. Das MOBILAB erreichte das in Abbildung 9 gezeigte Messgebiet gegen 3:40 Uhr und führte dort die Messungen bis ca. 8:50 Uhr durch. Der Zeppelin verließ das Messgebiet in der Zeit von ca. 4:40 bis ca. 5:30 Uhr zum Auftanken am Rotterdamer Flughafen und kehrte dann zum Messgebiet bei Cabauw zurück.

Am 27.05.2012 ging die Sonne gegen 3:30 Uhr auf. Die in der Zeit von 3:40 bis 5:45 Uhr gemessenen Konzentrationen zeigen nur geringe Unterschiede zwischen den vom MOBILAB am Boden gemessenen CO-Werten und den vom Zeppelin in den verschiedenen Höhen gemessenen Konzentrationen. Während dieser Zeit messen Zeppelin und MOBILAB beide in der nächtlichen Inversionsschicht im ländlichen Hintergrund. Die CO-Konzentrationen am Boden steigen infolge beginnender Emissionen, hauptsächlich durch den einsetzenden Straßenverkehr, am Morgen langsam an. Gleichzeitig beginnt die Ausbildung der konvektiven Mischungsschicht am Boden. Die Zeppelin-Messungen bei geringster Flughöhe (etwa 50m über Grund) zeigen den gleichen Trend. In den höheren Schichten (maximale Flughöhe etwa 600m) misst der Zeppelin vor 8:00 Uhr noch im „residual layer“. Hier haben die morgendlichen Emissionen noch keinen Einfluss und die Konzentrationen ändern sich nicht.

Mit steigender Intensität der Sonneneinstrahlung hebt sich die konvektive Mischungsschicht ab ca. 8:00 Uhr an. Es kommt zu einer Durchmischung mit den höheren Schichten der nächtlichen Inversionsschicht. Die vom MOBILAB am Boden gemessenen CO-Konzentrationen nehmen aufgrund der Durchmischung mit den höheren Schichten wieder erkennbar ab. Zeppelin und MOBILAB messen ab hier beide in der konvektiven Mischungsschicht und zeigen auch ähnliche CO-Konzentrationen. Bei den MOBILAB-Messungen steigt die Peak-Häufigkeit mit dem zunehmenden Verkehrsaufkommen an.

#### **4.1.2 Zusammenfassung Untersuchung der unteren Schichten der Atmosphäre**

Anhand der in Abbildung 9 dargestellten CO-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich die Messungen von Zeppelin und MOBILAB für Messungen im regionalen Hintergrund kombinieren lassen, um Mischungsprozesse der bodennahen Schichten mit den höheren Schichten der Atmosphäre zu untersuchen. Mit dem Zeppelin können die Konzentrationen in verschiedenen Höhen erfasst werden. Mit Hilfe der MOBILAB-Messungen kann der Messbereich bis zum Erdboden ausgedehnt werden. Außerdem war es so möglich, die Konzentrationen in verschiedenen Höhen zeitgleich zu messen. Dies ist für die Untersuchung von turbulenten Mischungsprozessen in der Atmosphäre von großem Vorteil.

Die Entwicklung der Schichten in der Atmosphäre und die morgendliche Entwicklung der konvektiven Mischungsschicht konnten hier nicht nur an meteorologischen Größen, sondern auch anhand der chemischen Parameter wie z.B. der CO-Konzentration in der Atmosphäre, untersucht werden.

---

<sup>9</sup> Alle Zeitangaben in UTC.

Am 27.05.2012 erstreckte sich die Ausbildung der Mischungsschicht über einen Zeitraum von ca. zwei Stunden. Während dieser Zeit konnten mit Hilfe des Zeppelins sechs Höhenprofile aufgezeichnet werden. Anhand der MOBILAB-Daten ist es möglich, den vollständigen Konzentrationsverlauf für die unterste Schicht direkt am Boden kontinuierlich zu beschreiben.

Im Gegensatz zu einer fixen Messstation konnten mit dem MOBILAB die Konzentrationsverläufe wie auch bei den Zeppelin-Messungen flächenhaft erfasst werden. Dies erlaubt die eindeutige Identifikation von störenden Einzelquellen (vgl. Verkehrspeaks in Abbildung 9). So kann vermieden werden, dass einzelne Emissionsquellen das Gesamtbild verfälschen.

## 4.2 Evaluierung von Modelldaten

Im Rahmen des PEGASOS-Projekts wurden für die Messflüge die für den Folgetag zu erwartenden Konzentrationen der luftchemisch relevanten Spezies anhand des EURAD-Modells (**EU**ropean **Air** Pollution **D**ispersion) vom Rheinischen Institut für Umweltforschung (RIU) in Köln vorausberechnet. Diese Modellvorhersagen dienen zur Abschätzung der lokalen Luftqualität. Als Eingangsgröße für die Modell-Rechnungen dienen Emissions-Kataster zur Bestimmung der Emissionsquellen im Modell. Ein Vergleich der Modell-Resultate mit Messwerten ermöglicht hier eine Überprüfung, inwieweit die Emissions-Kataster mit den realen Emissionen übereinstimmen und inwieweit auch Prozesse wie Transport und luftchemische Umsetzung im Modell korrekt erfasst werden.

Nachdem in Abschnitt 4.1 gezeigt werden konnte, dass sich die Messungen von Zeppelin und MOBILAB zu einem konsistenten Bild zusammenfügen lassen, soll nun untersucht werden, inwieweit die MOBILAB-Messungen mit den für die entsprechende Region berechneten Modell-Werten übereinstimmen. Mit Hilfe eines Web-Interfaces konnten die Resultate der EURAD-Modellvorhersage des surface layers für den GPS-Track der MOBILAB-Messungen abgerufen werden. Die Vorhersagen für die unterste Schicht der Atmosphäre (surface layer) werden den vom MOBILAB gemessenen Konzentrationen gegenübergestellt.

Am Beispiel des Messtages vom 21.05.2012 sollen die Resultate im Detail dargestellt werden. Für die weiteren Messtage findet sich eine Übersicht in Abschnitt 4.2.5. Am 21.05.2012 wurden mit dem Zeppelin Messungen im ländlichen Hintergrund über einem ausgedehnten Waldgebiet in der Provinz Gelderland durchgeführt. Eine Übersicht des GPS-Tracks ist in Abbildung 10 dargestellt.



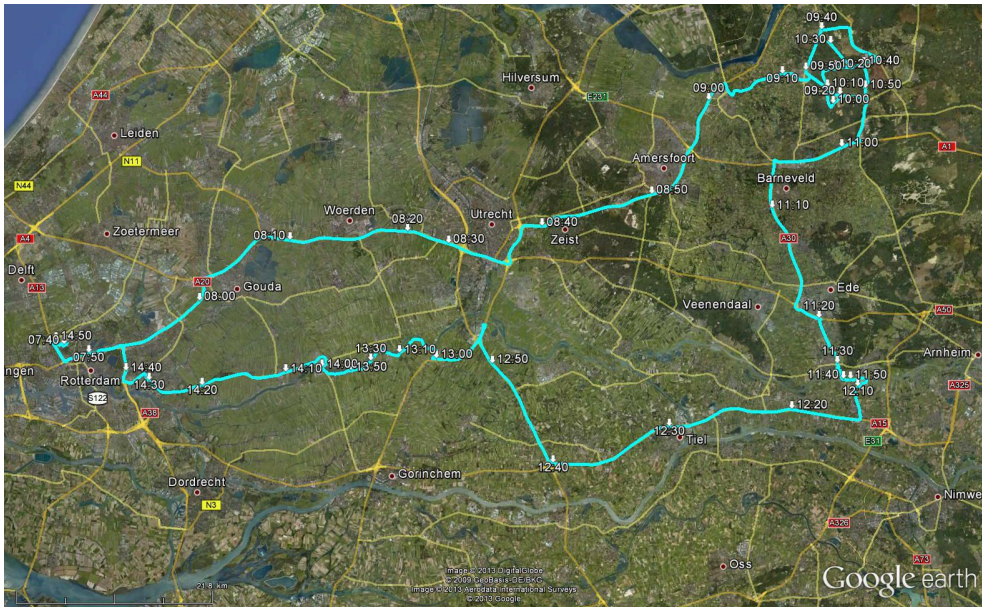
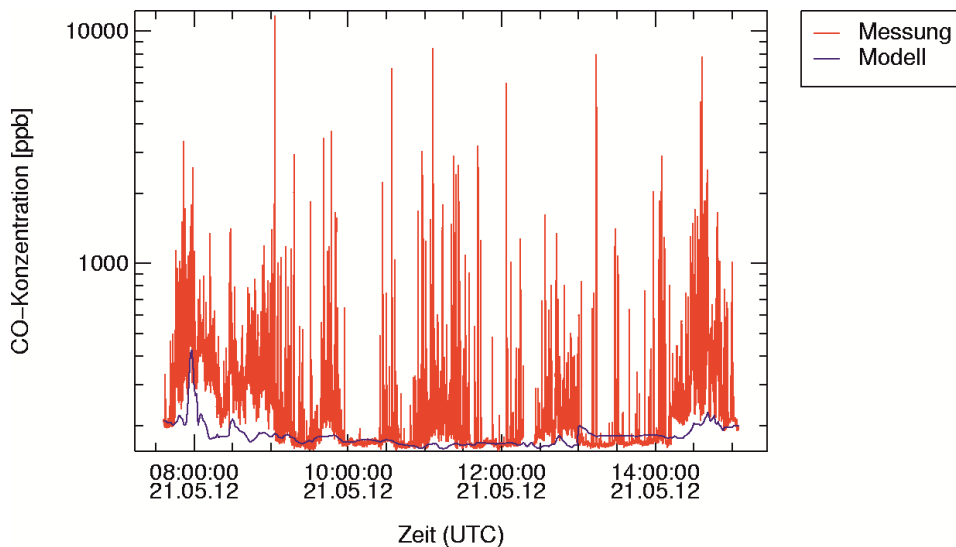


Abbildung 10: Übersichtsdarstellung des GPS-Tracks (cyan) der Messfahrt vom 21.05.2012 mit Beschriftung der Aufenthalts-Zeiten im Zehnminuten-Raster.

#### 4.2.1 Vergleich der Kohlenmonoxid-Konzentrationen

Kohlenmonoxid dient oft als typischer Tracer für anthropogen belastete Luftmassen [Deutscher Wetterdienst, 2013]. Außerdem hat es in der Atmosphäre eine Lebensdauer von mehreren Monaten und eignet sich daher in besonderer Weise dazu, die dem Modell zugrundeliegenden Quellverteilungen und Verdünnungsprozesse zu analysieren.



**Abbildung 11: Gegenüberstellung der CO-Konzentrationen aus dem Modell (blau) und den MOBILAB-Messungen (rot).**

Die in Abbildung 11 dargestellten CO-Konzentrationen der MOBILAB-Messungen zeigen im Mittel deutlich höhere Werte als das EURAD-Modell. Hierbei ist aber zu beachten, dass die vom MOBILAB gemessenen Konzentrationen mit guter Zeitauflösung direkt auf der Straße gemessen wurden, so dass sich in den CO-Konzentrationen auch die Emissionen der Quellen in direkter Nähe (z.B. Straßenverkehr) deutlich widerspiegeln. In der Zeit von 10:00 bis 10:20 Uhr wurde ein Waldgebiet mit sehr geringen lokalen Emissionsquellen durchfahren. Hier unterscheiden sich Modell und Messung nur noch im Rauschen.

Bei den Daten des EURAD-Modells handelt es sich hingegen um Mittelwerte, die für Rastergrößen mit typischen Kantenlängen im Bereich von mehreren Kilometern berechnet werden. Bei den für diesen Vergleich verwendeten Modell-Resultaten wurde mit einer für Modelle sehr guten Auflösung von einem Kilometer Kantenlänge gerechnet. Aber selbst mit dieser guten Auflösung können die Emissionen von einzelnen Punktquellen im Modell-Gitter nicht aufgelöst werden. Im Modell werden die Emissionen der Punktquellen innerhalb einer Gitterzelle daher gemittelt und gleichmäßig auf die Gitterzelle verteilt. Die Messungen des MOBILABs wurden auf den Straßen und somit in direkter Nähe der Emissionsquellen durchgeführt. Für einen Vergleich der Messungen mit den Resultaten des Modells dürfen daher nicht die in der Nähe der Quellen gemessenen Spitzenkonzentrationen verwendet werden.

Bei der räumlichen Analyse von Emissionsquellen (siehe z.B. [Lenschow *et al.*, 2001]) werden Emissionspeaks von nahen Quellen von den Hintergrund-Werten unterschieden. Weiterhin wird beim Gesamthintergrund eine regionale Komponente und eine lokale Komponente unterschieden. Die Emissionspeaks entsprechen den gering verdünnten Emissionen von Quellen in der unmittelbaren Umgebung wie z.B. die Emissionen von vorbeifahrenden Fahrzeugen auf der Straße. Der lokale Hintergrund umfasst den Emissionsbeitrag aus der näheren Umgebung nach Verdünnung der Emissionspeaks. Der regionale Hintergrund entspricht den Konzentrationen, die bei Messungen in ländlichen Gebieten ohne den Einfluss relevanter Emissionsquellen gemessen werden. Eine schematische Übersicht ist in Abbildung 12 dargestellt.



Abbildung 12: Schematische Darstellung der räumlichen Quellanalyse nach Lenschow *et al.* [2001].

In einem Modell, das mit einer Gitterauflösung von einem Kilometer berechnet wird, können die lokalen Emissionspeaks nicht wiedergegeben werden, da das Modell für die Gitterzellen ein Mittelwert der Beiträge der lokalen Emissionsquellen verwendet. Dieser Mittelwert entspricht dem lokalen Hintergrund. In der Summe entsprechen die Resultate des Modells damit dem Gesamt-Hintergrund.



Um einen Vergleich der Modell-Resultate mit den Messwerten des MOBILAB sinnvoll durchführen zu können, muss also der aus den MOBILAB-Messungen bestimmte Gesamt-Hintergrund mit den Resultaten des Modells verglichen werden.

Bei der Auswertung von mobilen Messungen hat sich die Anwendung eines 5% Perzentil-Filters zur Separierung der Messwerte in Emissionspeaks und Gesamt-Hintergrund etabliert (siehe z.B. [Bukowiecki et al., 2002; Pirjola et al., 2004; Urban, 2010]). Variationen der Zeitkonstanten für die Perzentilfilterung haben gezeigt, dass hier eine Zeitkonstante von 180 Sekunden optimal ist, um die Verkehrspeaks zu eliminieren und gleichzeitig den lokalen Hintergrund möglichst gut abzubilden.

Eine Übersicht der so bestimmten Hintergrund-Werte ist in Abbildung 13 zusammen mit den Modell-Werten und einem gleitenden 180-Sekunden-Mittelwert aufgetragen. Bei der folgenden Auswertung sind die Hintergrund-Werte immer mit dem 180 Sekunden 5%-Perzentil-Filter berechnet.

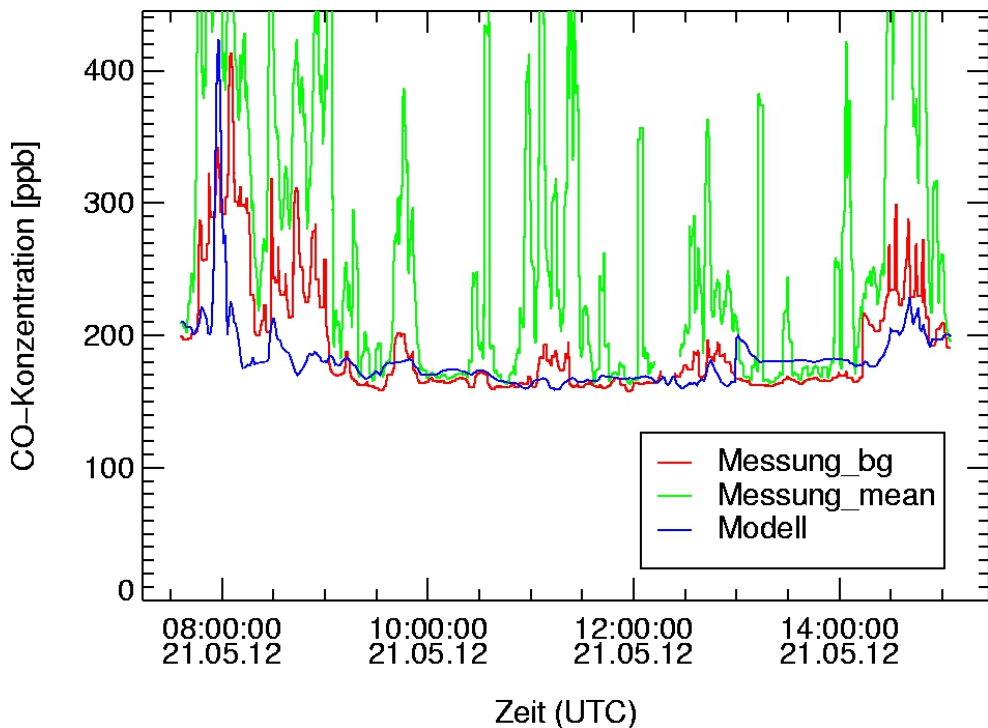


Abbildung 13: Gegenüberstellung der CO-Konzentrationen aus dem EURAD-Modell mit den Hintergrund-Werten (180 Sekunden 5% Perzentil-Werte, Messung\_bg) und einem gleitenden 180-Sekunden-Mittelwert der Messungen (Messung\_mean).

Die Gegenüberstellung in Abbildung 13 zeigt, dass die Modell-Daten und die aus den MOBILAB-Messungen berechneten Hintergrund-Daten zwischen 9:00 und 15:00 Uhr gut übereinstimmen.

Die Zeit bis ca. 9:00 Uhr umfasst die Anfahrt auf der Autobahn. In dieser Zeitspanne liegen auch die berechneten Hintergrund-Werte über den Modell-Konzentrationen. Es zeigt sich, dass die Bestimmung der Hintergrund-Werte mittels der 5%-Perzentile im dichten Autobahn-Verkehr an ihre Grenzen stößt. Hier ist die Möglichkeit zum Vergleich nur noch eingeschränkt gegeben. Für die Hintergrund-Messungen in einem Waldgebiet in der Provinz Gelderland zeigt sich eine gute

Übereinstimmung der berechneten Hintergrund-Werte mit den Modell-Werten. Auffällig ist die Zeit von 13:00 bis 14:00 Uhr. Dies ist nahezu der einzige Bereich, in dem das Modell die CO-Konzentrationen überschätzt. Während dieser Zeit fuhr das MOBILAB auf einem Deich entlang des Lek. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichungen zwischen Messung und Modell könnte darin liegen, dass die CO-Emissionen aus dem Schiffsverkehr auf dem Lek überschätzt werden. Hier ist zu beachten, dass der Einfluss der Windrichtung im Modell nicht auf dieser kleinen Skala erfasst werden kann. Je nach Windrichtung und Stärke werden sich die auf den gegenüberliegenden Ufern des Flusses gemessenen Konzentrationen unterscheiden, da die Schiffsemissionen mit dem Wind nur in eine Richtung zum Ufer getragen werden. Im Modell liegen die beiden Uferseiten eines Flusses so dicht beieinander, dass dieser Unterschied nicht „räumlich“ aufgelöst werden kann. Für den 21.05.12 kommt hinzu, dass die MOBILAB-Messungen am lee-seitigen Ufer des Flusses durchgeführt wurden. Emissionen von auf dem Fluss vorbeifahrenden Schiffen wurden also bei den Messungen erfasst, dies vergrößert die Diskrepanz zusätzlich.

Für einen weitergehenden Vergleich des Modells mit den gemessenen Konzentrationen wurden charakteristische Mess-Situationen definiert. Für die im Rahmen der PEGASOS-Kampagne durchgeführten Messungen wurden vier Situationen unterschieden: Autobahn und autobahnähnliche Straßen, Stadt bzw. städtische Gebiete, Bereiche entlang der großen Flüsse und Hintergrund-Gebiete mit geringer Emissions-Belastung.

Für den 21.05.2012 sind in Abbildung 14 die Streckenabschnitte für die einzelnen Regionen zur Visualisierung entsprechend eingefärbt.

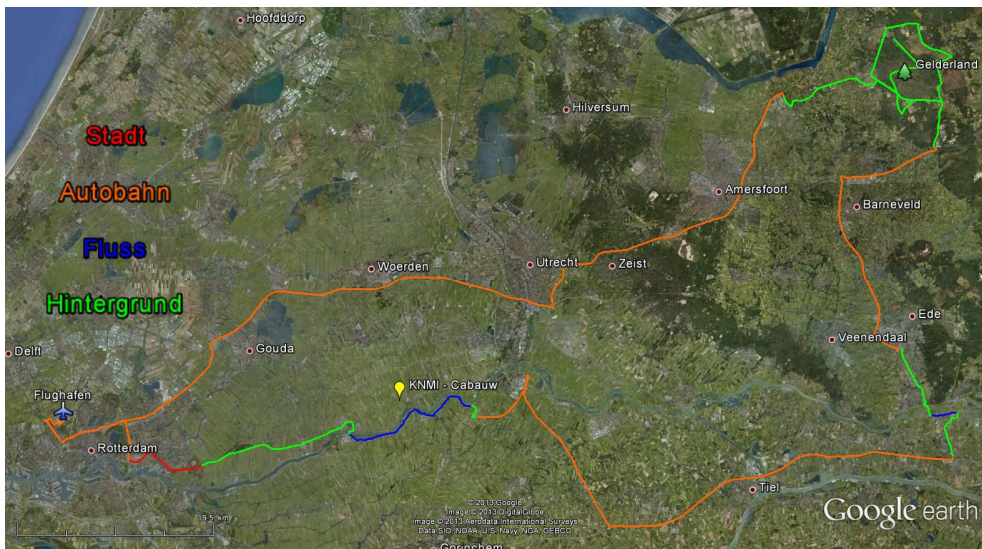


Abbildung 14: Übersicht der verschiedenen Mess-Szenarien Stadt, Autobahn, Fluss und Hintergrund am Beispiel der Messungen vom 21.05.2012.

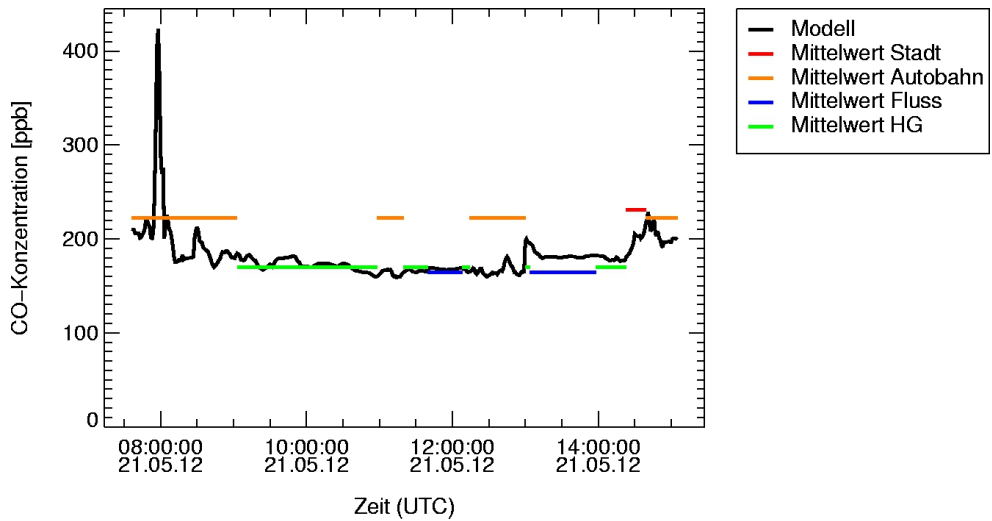


Abbildung 15: Für die Regionen Stadt, Autobahn, Fluss und Hintergrund-Gebiet (HG) werden die Tagesmittelwerte der aus den Messungen berechneten Hintergrund-Werte den Resultaten des EURAD-Modells gegenübergestellt.

Die in Abbildung 15 dargestellte Übersicht der nach Regionen gemittelten Messwerte zeigt, dass Messung und Modell in den Hintergrund-Gebieten sehr gut übereinstimmen. Bei den Autobahn-Bereichen liegen die Spitzenkonzentrationen im Modell über den gemittelten Messwerten. Bei den Autobahn-Bereichen kommt das hier angewendete Verfahren zur Bestimmung der lokalen Hintergrundwerte an seine Grenzen, da die Emissionspeaks auf der Autobahn sehr dicht aufeinander folgen. Bei den Messungen in Fluss-Nähe zeigt sich zum einen die oben bereits erwähnte Überschätzung der CO-Konzentrationen bei den Messungen entlang des Lek (13:00 bis 14:00 Uhr), zum anderen zeigt sich aber auch, dass Modell und Messung während der Messungen am Nederrijn bei Wageningen gut übereinstimmen. Die am Lek beobachteten Abweichungen der CO-Konzentrationen treffen anscheinend nicht auf alle Flüsse zu. Eine Übersicht der Mittelwerte für die verschiedenen Regionen und Modell-Werte findet sich in Tabelle 2 in Abschnitt 4.2.5.

#### 4.2.2 Vergleich der Stickoxid-Konzentrationen

Neben den CO-Konzentrationen wurden auch die Stickoxid-Konzentrationen der MOBILAB-Messungen den Modell-Daten gegenübergestellt.

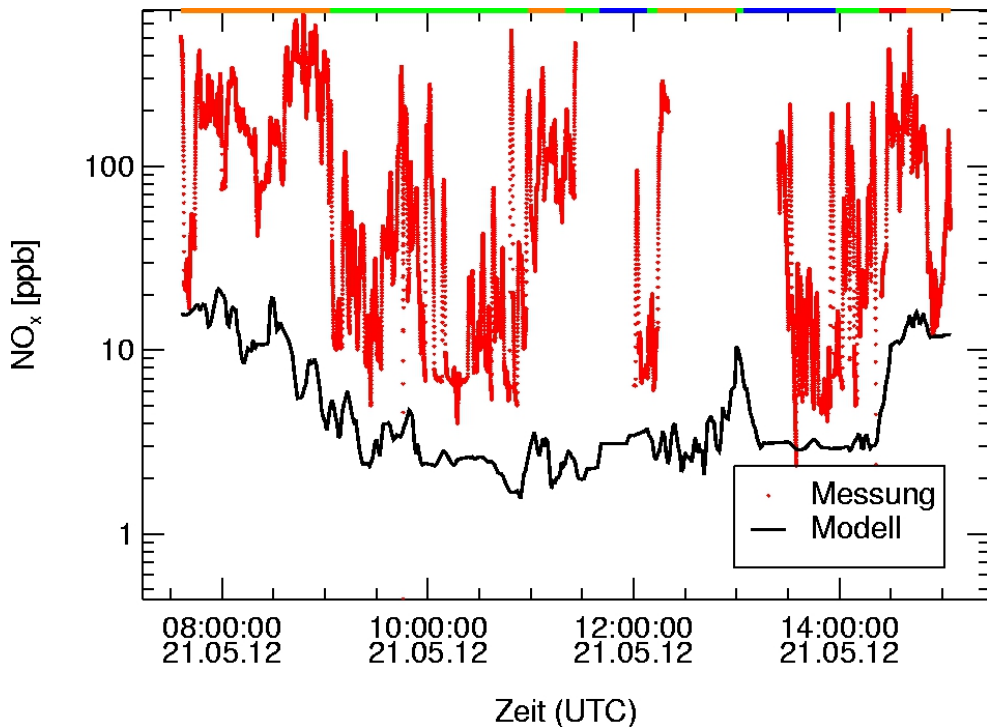
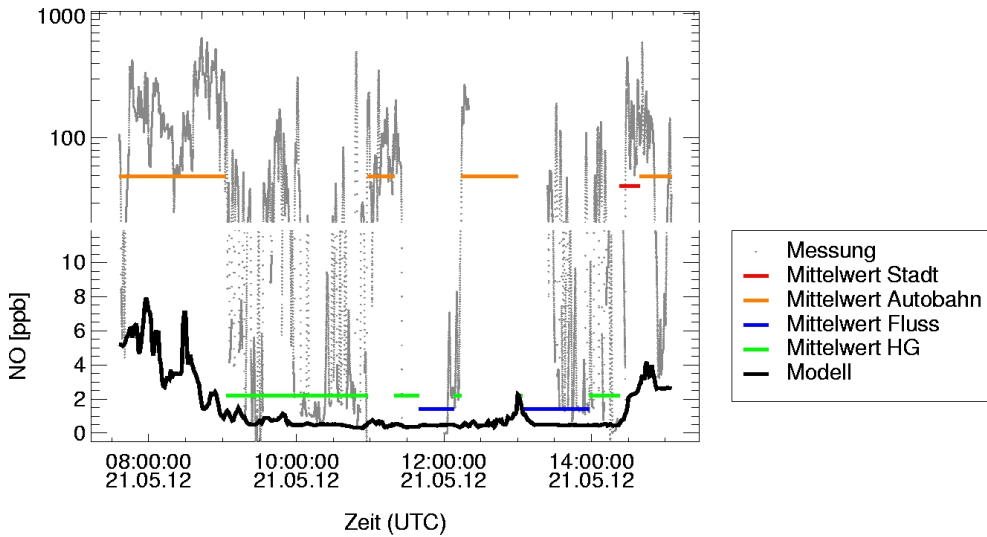


Abbildung 16: Gegenüberstellung der vom MOBILAB gemessenen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen (rot) und der Modell-Werte (schwarz). Am oberen Rand sind die verschiedenen Regionen analog zu Abbildung 15 farblich markiert. (In der Zeit von 11:30 bis 13:30 Uhr fehlen Messwerte aufgrund von Messausfällen.)

Bei den Stickoxid-Konzentrationen zeigt sich eine deutliche Unterschätzung im Modell gegenüber den MOBILAB-Messwerten. Die Übersicht in Abbildung 16 zeigt, dass die Modell-Resultate während der Autobahn-Abschnitte um mehr als eine Größenordnung unter den Resultaten der Messungen liegen. Bei den Stadt- und Autobahn-Bereichen werden die Messungen in direkter Nähe zu starken Emissionsquellen durchgeführt. Dies führt dazu, dass die „Emissionspeaks“ eng zusammenliegen. Bei einer Mittlungszeit der Messgeräte von 5 Sekunden können diese Peaks dann nicht mehr einzeln aufgelöst werden. Eine sichere Unterscheidung der Peaks vom Hintergrund wird dadurch erschwert.

Die größte bodengebundene Stickoxidquelle ist der Straßenverkehr. NO wird von allen Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor emittiert.  $\text{NO}_2$  wird von dieselbetriebenen Fahrzeugen ebenfalls direkt emittiert (siehe Abschnitt 5.2). Daneben wird  $\text{NO}_2$  aber auch durch die atmosphärische Reaktion von NO mit Ozon gebildet. Für den detaillierten Vergleich der Stickoxide mit dem Modell werden NO und  $\text{NO}_2$  daher getrennt betrachtet.



**Abbildung 17: Übersicht der NO-Konzentrationen:** Der Konzentrationsbereich bis ca. 10 ppb ist linear skaliert, der Bereich der maximalen Peaks bis 1000 ppb ist logarithmisch skaliert. Dargestellt sind die Messwerte (graue Punkte), die Modell-Resultate (schwarz) sowie die Tagesmittelwerte der verschiedenen Messgebiete Stadt (rot), Autobahn (orange), Fluss (blau) und Hintergrund-Gebiet (HG, grün).

In Abbildung 17 werden die NO-Messwerte den Modell-Resultaten gegenübergestellt. Hier zeigt sich, dass die Abweichung zwischen Messung und Modell in den Hintergrund-Gebieten und bei den Messungen am Fluss deutlich geringer ausfallen als für die Bereiche von Autobahn und Stadt. In den Hintergrund-Gebieten ist die Verkehrsbelastung geringer, so dass hier die NO-Hintergrundwerte aus den Messungen besser ermittelt werden können. Der Vergleich zeigt aber auch, dass das Modell die Konzentrationen in den Hintergrund-Gebieten immer noch deutlich unterschätzt. Außerdem fällt auf, dass der beim CO beobachtete Anstieg der Modell-Werte entlang des Flusses bei den NO-Werten nicht beobachtet werden kann.

Die in Abbildung 18 dargestellten NO<sub>2</sub>-Konzentrationen zeigen für die Hintergrund-Gebiete ein ähnliches Verhalten wie die NO-Konzentrationen. Insgesamt ist die Abweichung zwischen den Messwerten und dem EURAD-Modell beim NO<sub>2</sub> deutlich geringer als beim NO. Die Übereinstimmung ist in den Hintergrundgebieten wieder deutlich besser als in den Gebieten mit stärkerer Verkehrsbelastung. In Abbildung 18 sind Ausreißer nach unten bis in den negativen Bereich zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das für NO<sub>2</sub> gegenwärtig verwendete Messprinzip mit dem Nachweis über NO bei sehr starken Fluktuationen im Messsignal an seine Grenzen stößt. Aus diesem Grunde wird zurzeit ein kompaktes „Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer“ (TDLAS) für den direkten spektroskopischen NO<sub>2</sub>-Nachweis ähnlich dem in Ehlers [2009] beschriebenen System entwickelt. Schwerpunkte bei dem neu entwickelten System sind die Anpassung an den mobilen Betrieb im MOBILAB und eine Reduktion von Größe und Gewicht, um einen Einbau in das MOBILAB zu ermöglichen. Die Resultate des Vergleichs von Modell und Messungen sind in Abschnitt 4.2.5 tabellarisch zusammengefasst.

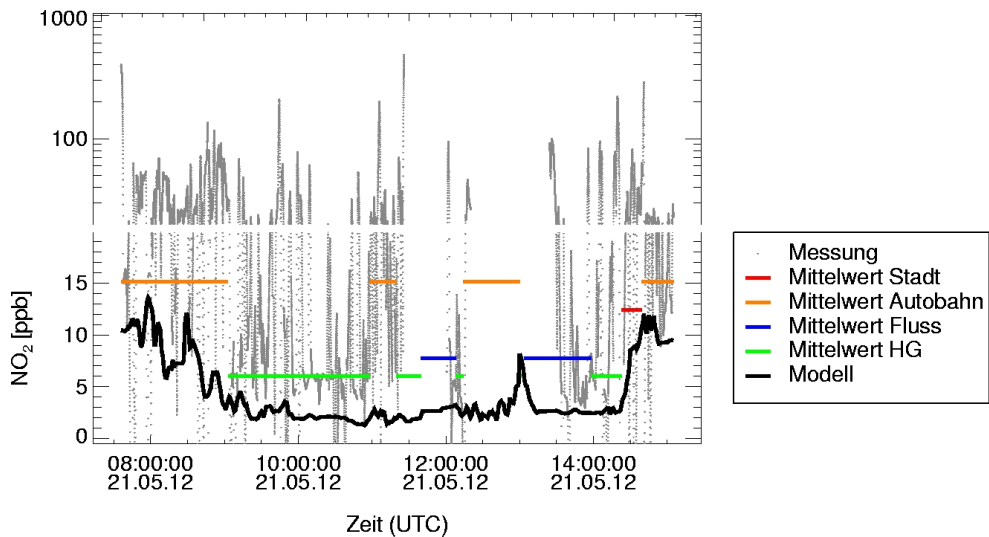


Abbildung 18: Übersicht der  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen: Der Konzentrationsbereich bis ca. 20 ppb ist linear skaliert, der Bereich der maximalen Peaks bis 1000 ppb ist logarithmisch skaliert. Dargestellt sind die Messwerte (graue Punkte), die Modell-Resultate sowie die Mittelwerte für die Bereiche Stadt (rot), Autobahn (orange), Fluss (blau) und Hintergrund (grün).

#### 4.2.3 Vergleich der Ozon-Konzentrationen

Analog zu den Stickoxiden wurden in Abbildung 19 die Ozon-Konzentrationen des Modells den Messwerten gegenübergestellt. Da Ozon im Gegensatz zu CO und den Stickoxiden nicht von Punktquellen wie z.B. einzelnen Fahrzeugen im Straßenverkehr emittiert wird, gibt es hier auch keine scharfen Emissionspeaks, deren Entfernung mittels eines Perzentil-Filters notwendig wäre. Die Messwerte wurden für den Vergleich mit den Modell-Resultaten mit einem gleitenden 180-Sekunden Mittelwert geglättet. Hier ist anzumerken, dass die lokale Ozon-Konzentration auch durch Reaktionen des Ozons mit dem in der Umgebung emittierten NO beeinflusst wird. Die in Abbildung 17 dargestellten NO-Messungen zeigten Spitzen-Konzentrationen von bis zu 100 ppb NO. Das bei der Einstellung des photostationären Gleichgewichtes „verbrauchte“ Ozon fehlt dann an der lokalen Ozonkonzentration. Die Auswirkungen dieses Effektes lassen sich zumindest teilweise an den in Abbildung 20 dargestellten Messungen erkennen: Die am Boden durchgeführten Messungen des MOBILAB zeigen eine deutliche Struktur. Dies ist zum einen auf NO-Emissionen in der Umgebung und zum anderen auf Depositionsprozesse, z.B. auf Blättern im Wald, zurückzuführen. Die im gleichen Gebiet in Höhen zwischen 50 und 200 m an Bord des Zeppelins durchgeführten Messungen zeigen diese lokalen Effekte nur in sehr geringem Umfang.

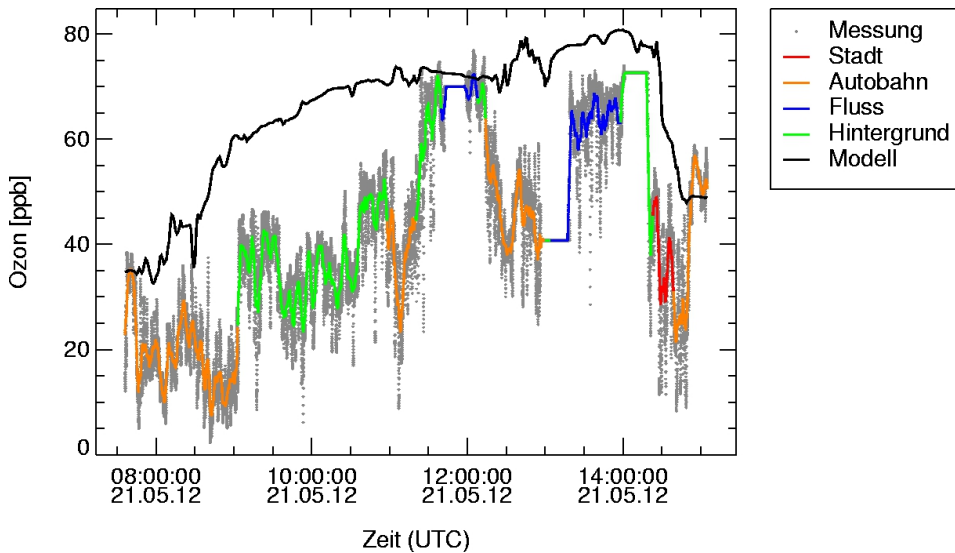


Abbildung 19: Übersicht der Ozon-Konzentrationen. Dargestellt sind die Messwerte (graue Punkte), die gleitenden 3-Minuten-Mittelwerte der Messwerte (farbcodiert nach den Regionen) sowie die Modell-Resultate (schwarz).

Der in Abbildung 19 dargestellte Vergleich der Ozon-Konzentrationen der MOBILAB-Messungen mit den EURAD-Modellresultaten zeigt für die Hintergrund-Gebiete eine deutliche Überschätzung des Ozons im Modell.

Zur Einordnung der Resultate der MOBILAB-Messungen wurden die Ozon-Konzentrationen von MOBILAB und Zeppelin für die Zeit von 10:00 bis 10:50 Uhr in Abbildung 20 aufgetragen.

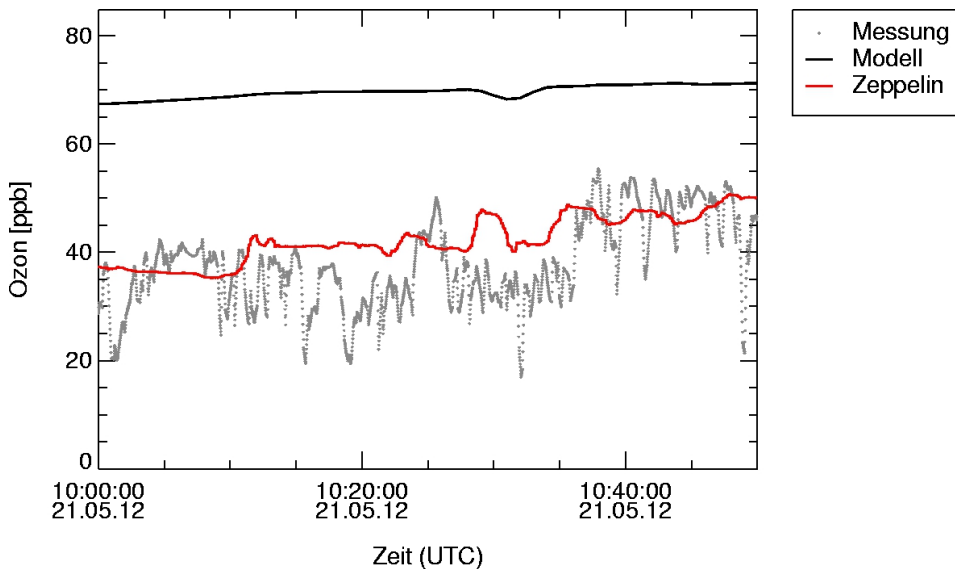


Abbildung 20: Vergleich der Ozon-Messungen von MOBILAB und Zeppelin mit den Resultaten des EURAD-Modells während der Messungen in bzw. über einem Waldgebiet in der Provinz Gelderland am 21.05.2012.



Die in Abbildung 20 aufgetragenen Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung der Werte von MOBILAB und Zeppelin während der Messungen in bzw. über einem Waldgebiet. Bei diesen Messungen haben MOBILAB und Zeppelin ähnliche Luftmassen vermessen. Der Zeppelin flog dabei in einer Höhe zwischen 50 und 200m über dem Waldgebiet, in dem die MOBILAB-Messungen durchgeführt wurden. Hier sind die Gründe für die Abweichungen zwischen Messung und Modell in der Berücksichtigung der für Ozon relevanten Transportprozesse zu suchen.

Eine weitere Möglichkeit, Ursachen für die Abweichungen zwischen EURAD-Modell und Messung aufzuklären, ist ein Vergleich der bei den Messungen beobachteten Ozonproduktion ( $P(O_3)$ ) mit den Resultaten eines Box-Modells und dem Output des EURAD-Modells. Diese Untersuchung, anhand derer abgeklärt werden kann, inwieweit die Abweichungen zwischen Messung und EURAD-Modell auf die Berücksichtigung luftchemischer Prozesse im EURAD-Modell zurückzuführen sind, ist in Abschnitt 4.4.7 ausführlich dargestellt.

#### 4.2.4 Vergleich der Partikel-Konzentrationen

Der in Abbildung 21 dargestellte Vergleich der PM10-Konzentrationen aus dem Modell mit den Messwerten des ELPIs zeigt in der Zeit von 09:00 bis 14:00 Uhr eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Modell.

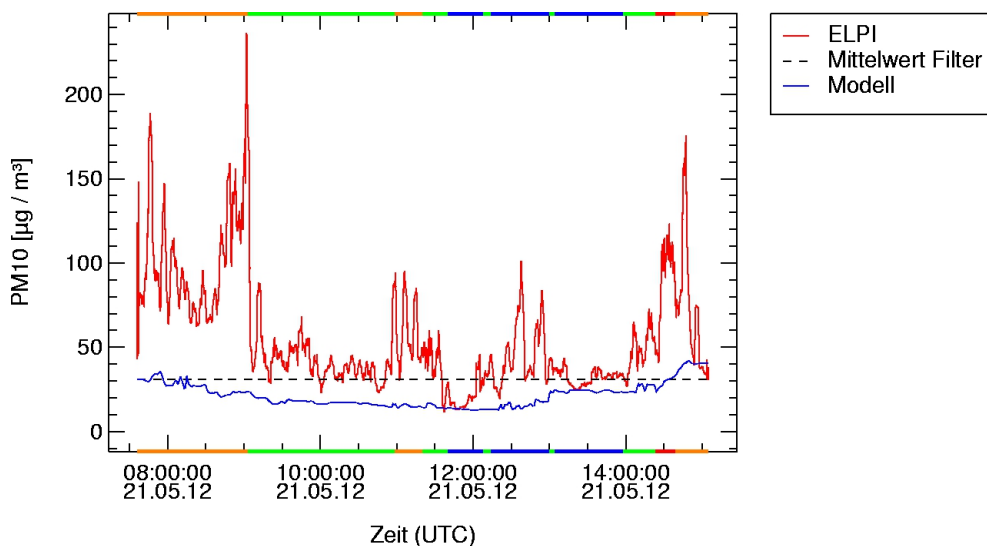


Abbildung 21: Übersicht der Partikel-Daten, dargestellt sind die vom MOBILAB gemessenen PM10 Konzentrationen (rot), der Mittelwert der Filterprobensammlung (schwarz gestrichelt) und die PM10 Konzentration aus dem Modell (blau). Am oberen und unteren Rand sind die Regionen analog zu den vorangegangenen Abbildungen farblich markiert.

Bei den morgendlichen Messungen im städtischen Gebiet zeigt sich, dass die Spitzenkonzentrationen auf der Straße auch hier nicht vom Modell wiedergegeben werden. Am Nachmittag wird der Anstieg der PM10-Konzentration im städtischen Gebiet hingegen weitaus besser getroffen. Für die Hintergrund-Gebiete stimmen Modell und Messung gut überein. Während der Passage auf dem Lek-Deich (13:00 bis 14:00 Uhr) zeigt sich, wie auch beim CO, ein Anstieg der Konzentrationen im Modell, der bei den Messungen so nicht beobachtet werden kann.



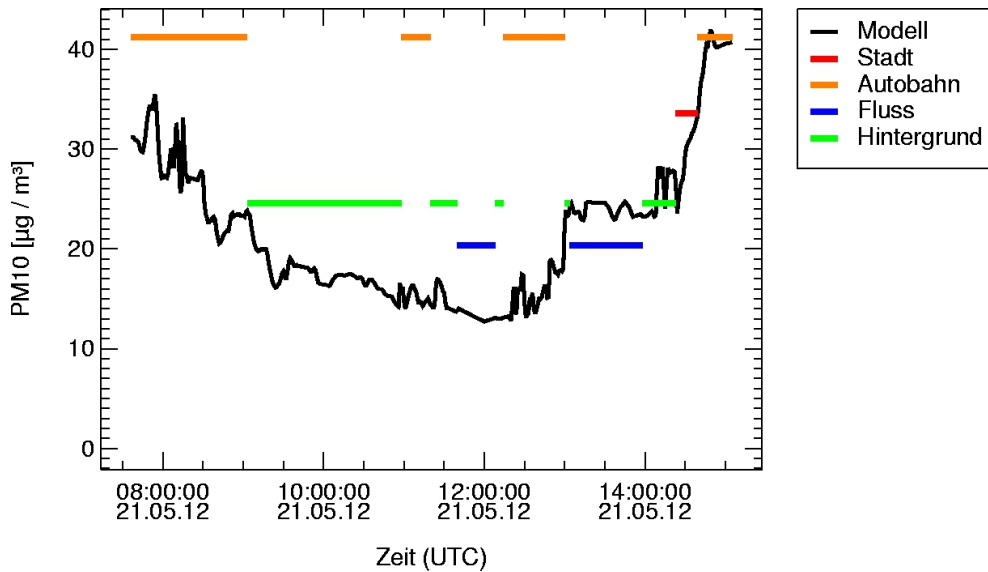


Abbildung 22: Vergleich der gemittelten Hintergrund-Partikelmassen für die verschiedenen Regionen mit den Modellwerten.

Der Vergleich der in Abbildung 22 dargestellten, nach Regionen gemittelten, Hintergrund-Partikelmassen zeigt für die Autobahn-Passagen wiederum eine deutliche Unterschätzung der Partikelmassen im Vergleich mit den Modell-Werten. In den Hintergrund-Gebieten liegt die gemessene Partikelmassenkonzentration mit  $25.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  immer noch deutlich über dem entsprechenden Mittelwert ( $18.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) der EURAD-Modell-Resultate. Lediglich für den Bereich Fluss und hier insbesondere für die Passage auf dem Lek-Deich ist sogar eine Überschätzung im Modell beobachtbar. Offensichtlich wird die Quellstärke des Schiffsverkehrs auch bei den Partikelemissionen im Modell überschätzt.

#### 4.2.5 Übersicht der Resultate des Modellvergleichs

Neben den exemplarisch dargestellten Werten vom 21.05.2012 wurden auch die Messwerte der anderen Tage mit den Modell-Konzentrationen verglichen.

##### 4.2.5.1 CO

Für die CO-Messungen ist ein Vergleich der Messungen von den Messtagen, für die auch Modell-Resultate verfügbar waren, nach Regionen geordnet, in Tabelle 2 bis Tabelle 5 dargestellt.

**Tabelle 2:** Vergleich der CO-Konzentrationen von Modell und Messung bei Messungen auf der Autobahn. Dargestellt sind die Mittelwerte der Messungen aus den jeweiligen Regionen, die gemittelten Hintergrund-Werte für die Regionen, die gemittelten Modell-Resultate für die Regionen sowie das Verhältnis von Modell-Resultat zu den Hintergrund-Werten.

CO Autobahn [ppb]	Messung	Hintergrund	Modell	Modell / Hintergrund
19.05.2012	334.5	159.4	147.6	0.92
20.05.2012	558.2	245.4	154.6	0.62
21.05.2012	338.7	221.9	189.6	0.85
23.05.2012	440.8	247.3	247.9	1.00
24.05.2012	680.6	303.4	334.5	1.10
25.05.2012	463.0	142.3	142.7	1.00
Mittelwert	469	220	203	0.91 ± 0.16

Der Vergleich zeigt, dass die während der Autobahnfahrten durchgeführten Messungen mit Ausnahme des 20.05.2012 gut mit den Werten des EURAD-Modells übereinstimmen.

**Tabelle 3:** Vergleich der CO-Konzentrationen von Modell und Messung bei Messungen in städtischen Gebieten.

CO Stadt [ppb]	Messung	Hintergrund	Modell	Modell / Hintergrund
19.05.2012	261.9	163.7	153.1	0.93
20.05.2012	331.1	209.2	153.5	0.73
21.05.2012	472.5	231.3	197.5	0.85
23.05.2012	308.0	192.2	335.9	1.75
24.05.2012	743.7	281.1	228.3	0.81
25.05.2012	230.4	141.0	157.0	1.11
Mittelwert	391	203	204	1.03 ± 0.38

Der Vergleich der städtischen CO-Konzentrationen zeigt, dass die Modell-Resultate nur minimal unter den ermittelten Hintergrund-Konzentrationen liegen. Eine Ausnahme stellt hier nur der 23.05.2012 dar. An diesem Tag liegen die Modell-Resultate weit über dem mittleren Messwert der Stadt. Hier bleibt zu klären, wie diese hohen Modell-Konzentrationen zustande kommen.

**Tabelle 4:** Vergleich der CO-Konzentrationen von Modell und Messung bei Messungen entlang von Flüssen.

CO Fluss [ppb]	Messung	Hintergrund	Modell	Modell / Hintergrund
19.05.2012	253.9	130.8	153.7	1.17
20.05.2012	186.6	175.2	159.8	0.91
21.05.2012	191.6	164.1	177.2	1.07
23.05.2012	208.6	186.0	229.2	1.23
24.05.2012	169.6	163.5	172.2	1.05
25.05.2012	202.7	139.9	140.3	1.00
Mittelwert	202	160	172	1.07 ± 0.12

Der Vergleich der Messungen entlang der Flüsse zeigt im Mittel eine leichte Überschätzung der Konzentrationen im Modell. Hier scheint die Quellstärke der Schiffe auf einigen Flüssen im Modell zu

hoch angesetzt. Für eine genauere Analyse scheint es daher sinnvoll, die Fluss-Abschnitte einzeln zu betrachten. Die entsprechenden Untersuchungen sind für die Zukunft geplant.

**Tabelle 5: Vergleich der CO-Konzentrationen von Modell und Messung bei Messungen in wenig belasteten Hintergrund-Gebieten.**

CO Hintergrund-Gebiet [ppb]	Messung	Hintergrund	Modell	Modell / Hintergrund
19.05.2012	174.0	138.6	148.3	1.06
20.05.2012	260.7	179.2	144.9	0.80
21.05.2012	223.2	169.9	173.1	1.01
23.05.2012	229.1	179.8	234.2	1.30
24.05.2012	193.4	163.7	175.2	1.07
25.05.2012	152.7	122.0	139.6	1.14
Mittelwert	206	159	169	1.07 ± 0.16

Bei den Messungen in den Hintergrund-Gebieten zeigen sich in der Summe keine signifikanten Abweichungen zwischen Modell und Messung. Auffällig ist hier nur wieder der 23.05.2012 mit Modell-Konzentrationen, die wie auch schon bei den städtischen Gebieten, über den gemittelten Messwerten liegen.

Grundsätzlich zeigt der Vergleich der MOBILAB-Messungen mit den Resultaten des EURAD-Modells, dass die Quellstärke und auch die Transportprozesse für das langlebige CO im EURAD-Modell sehr gut erfasst sind.

#### 4.2.5.2 Stickoxide

Analog zum Vorgehen bei CO wurden auch für die Stickoxide die Mittelwerte über alle Messtage für die verschiedenen Regionen verglichen.

**Tabelle 6: Vergleich der NO-Konzentrationen von MOBILAB Messung und EURAD Modell, Mittelwerte über alle Messtage.**

NO [ppb]	Messung	Hintergrund	Modell	Modell / Hintergrund
Autobahn	92.2	42.0	3.4	0.11
Stadt	69.1	27.8	2.7	0.115
Fluss	25.9	8.3	0.7	0.245
Hintergrund-Gebiet	18.7	5.1	0.9	0.29

Die Übersicht der NO-Werte zeigt, dass die Bereiche Autobahn und Stadt im Modell fast um einen Faktor 10 unterschätzt werden. Für die Bereiche Fluss und Hintergrund-Gebiet sind die Abweichungen zwar geringer, aber die Unterschätzung liegt auch hier noch bei einem Faktor 4.

**Tabelle 7:** Vergleich der NO<sub>2</sub>-Konzentrationen von MOBILAB Messung und EURAD Modell, Mittelwerte über alle Messtage.

NO <sub>2</sub> [ppb]	Messung	Hintergrund	Modell	Modell / Hintergrund
<b>Autobahn</b>	52	27	10	0.51
<b>Stadt</b>	61	26	9	0.46
<b>Fluss</b>	28	12	4	0.60
<b>Hintergrund-Gebiet</b>	18	8	4	0.57

Wie auch bei den NO-Messungen zeigt das Modell beim NO<sub>2</sub> eine deutliche Unterschätzung der Messwerte. Es zeigt sich aber auch, dass die Abweichungen beim NO<sub>2</sub> geringer sind als beim NO. Eine mögliche Erklärung könnte darin liegen, dass das Emissionsverhältnis der Stickoxide im EURAD-Modell von den realen Emissionen abweicht. In der Vergangenheit konnte ein stetiger Anstieg des NO<sub>2</sub>-Anteils an den Stickoxid-Emissionen aus dem Straßenverkehr beobachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Anteil von bis zu 35% NO<sub>2</sub> an den Gesamtstickoxiden gefunden (siehe Abschnitt 5.1.2.6). Im aktuellen Handbuch der Emissionsfaktoren (HBEFA 3.1) [INFRAS, 2010] ist der Anteil dagegen mit < 20% angegeben.

Grundsätzlich zeigt sich, dass die MOBILAB-Messungen um einen Faktor von zwei bis vier über den Resultaten des EURAD-Modells liegen. Bei den stark vom Verkehr beeinflussten Bereichen Stadt und Autobahn ist die Übereinstimmung besonders schlecht. Dies kann zum Teil auch an der geringen Zeitauflösung der Stickoxid-Messungen im MOBILAB und den damit einhergehenden Problemen bei der Bestimmung des lokalen Hintergrundes liegen. Aber da die Übereinstimmung auch in den Hintergrund-Gebieten nicht deutlich besser ist, scheint hier eine Überprüfung der Quellprofile für die Stickoxid-Emissionen im EURAD-Modell notwendig zu sein.

#### 4.2.5.3 Partikel

**Tabelle 8:** Vergleich der PM10 Konzentrationen von MOBILAB-Messung und EURAD-Modell, Mittelwerte über alle Messtage.

PM10 [µg/m <sup>3</sup> ]	Messung	Hintergrund	Modell	Modell / Hintergrund
<b>Autobahn</b>	47.4	26.2	19.8	0.8
<b>Stadt</b>	46.1	21.9	22.4	1.04
<b>Fluss</b>	24.2	17	19.2	1.09
<b>Hintergrund-Gebiet</b>	30.4	19.8	18.4	0.95

Ein Vergleich der PM10 Konzentrationen der MOBILAB-Messungen mit den Resultaten des EURAD-Modells zeigt mit Ausnahme der Autobahn-Bereiche eine sehr gute Übereinstimmung von Messung und Modell.

#### 4.2.6 Zusammenfassung der Modell-Evaluierung

Der Vergleich der MOBILAB-Messungen mit den Modell-Konzentrationen zeigt, dass Modell und Messungen für Gebiete im ländlichen Hintergrund gut übereinstimmen, deutliche Ausnahmen bilden hier nur die Stickoxide. Hier ist darauf hinzuweisen, dass die Messungen im Sommer durchgeführt

wurden, für eine umfassende Evaluierung sind auch Messungen bei winterlichen Bedingungen notwendig.

Die hochaufgelösten MOBILAB-Messungen bieten hier erstmals die Möglichkeit, das für die Berechnungen verwendete Modell genauer zu untersuchen. Die Abweichungen zwischen den Messungen und den Modell-Werten können auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Eine Erklärung für die Abweichungen könnte in den meteorologischen Parametern liegen. Bei den hier herangezogenen Modellwerten handelt es sich um Vorhersagen, die am Vortag erstellt wurden. Abweichungen zwischen den vorhergesagten und den tatsächlichen meteorologischen Bedingungen könnten dafür verantwortlich sein, dass der Transport von Emissionen nicht korrekt berechnet wird. Solche Abweichungen könnten durch die Berücksichtigung der tatsächlich gemessenen meteorologischen Parameter aufgeklärt werden. Ein Beispiel dafür sind die Ozon-Resultate. Die transportbedingten Hintergrund-Werte zeigen Abweichungen, die lokale Ozonproduktionsrate des EURAD-Modells stimmt hingegen mit den gemessenen Ozon-Werten und auch mit der anhand eines Box-Modells aus den gemessenen Werten berechneten Ozonproduktionsrate überein (siehe Abschnitt 4.4.2).

Neben den meteorologischen Parametern können aber auch Unsicherheiten in den Emissions-Parametern für die Unterschiede zwischen Modell und Messung verantwortlich sein. Diese Abweichungen könnten geklärt werden, wenn sich die Daten vom Modell durch eine Variation der Emissionsstärken an die gemessenen Werte anpassen lassen. Ein Beispiel wäre hier die Evaluierung der Schiffsemissionen entlang der großen Flüsse. Ein anderes Beispiel wären die in Abschnitt 5.1.2.6 gefundenen Änderungen im NO/NO<sub>2</sub>-Emissionsverhältnis, die im aktuellen Handbuch der Emissionsfaktoren nicht adäquat erfasst werden.

Anhand von Messungen, die an einer festen Messstation an einem Punkt durchgeführt wurden, ist es nur schwer möglich, die verschiedenen möglichen Effekte voneinander zu trennen. Die nicht nur zeitlich, sondern auch räumlich hochaufgelösten Messungen des MOBILAB bieten nun die Möglichkeit, das Modell flächenmäßig zu evaluieren. Bei der Modell-Evaluierung anhand eines fixen Messpunktes besteht die Gefahr, eine Abweichung in den Modellannahmen durch eine andere Abweichung auszugleichen. Bei der flächenmäßigen Modell-Evaluierung mittels der MOBILAB-Messungen lassen sich die verschiedenen Effekte deutlich besser voneinander trennen<sup>10</sup>. Abweichungen, die auf räumlich begrenzte Effekte zurückgeführt werden können, lassen sich so identifizieren.

### 4.3 Regionale Verteilung der Partikelkonzentrationen

Am 20.05.2012 wurden Messungen im ländlichen Hintergrund im Rotterdam durchgeführt. Dabei sollten die Gesamtpartikelzahl und auch die relative Größenverteilung der Partikel analysiert werden. Ziel war die Abschätzung der Anteile von Diesel-Ruß und anderen Quellen im Messgebiet. Eine Übersicht der am 20. 05. 2012 zurückgelegten Messstrecke ist in Abbildung 23 dargestellt.

<sup>10</sup> Die hier vorgeschlagene Modell-Evaluierung soll in enger Zusammenarbeit mit den Entwicklern des Modells nach Abschluss des PEGASOS-Projekts erfolgen.

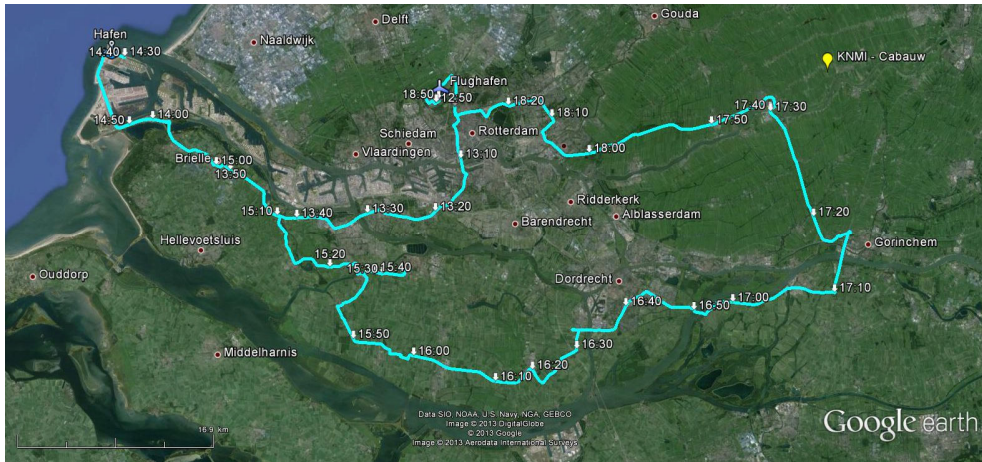


Abbildung 23: GPS-Track der Messung vom 20.05.2012.

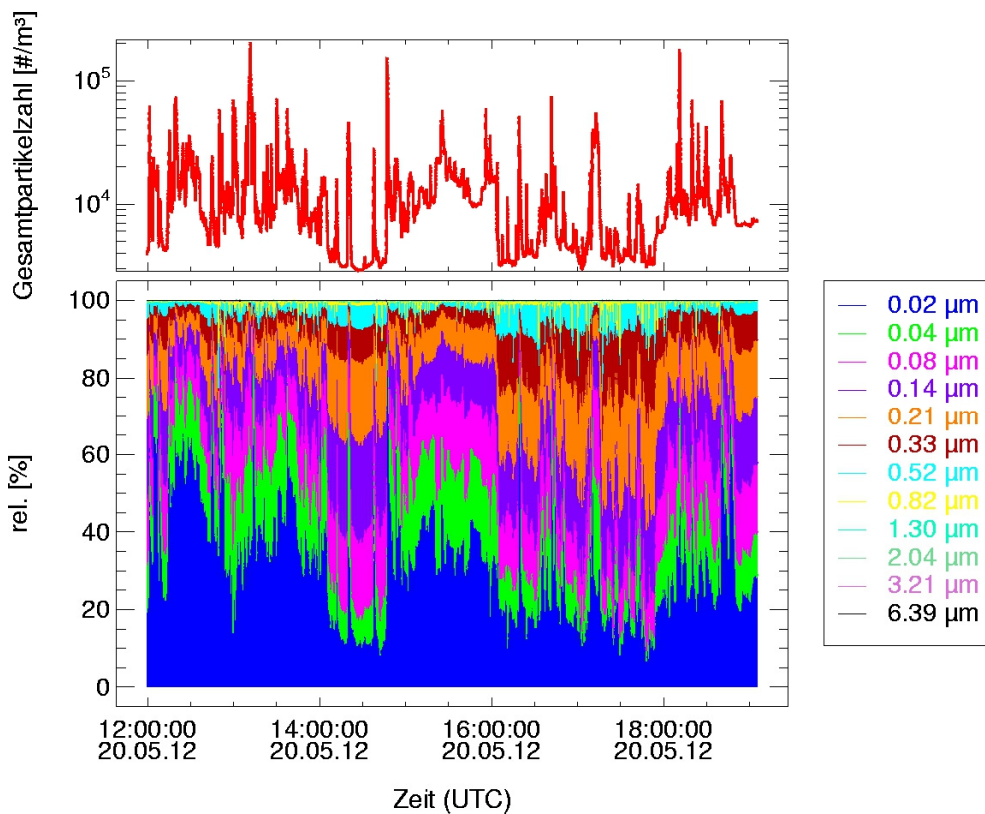
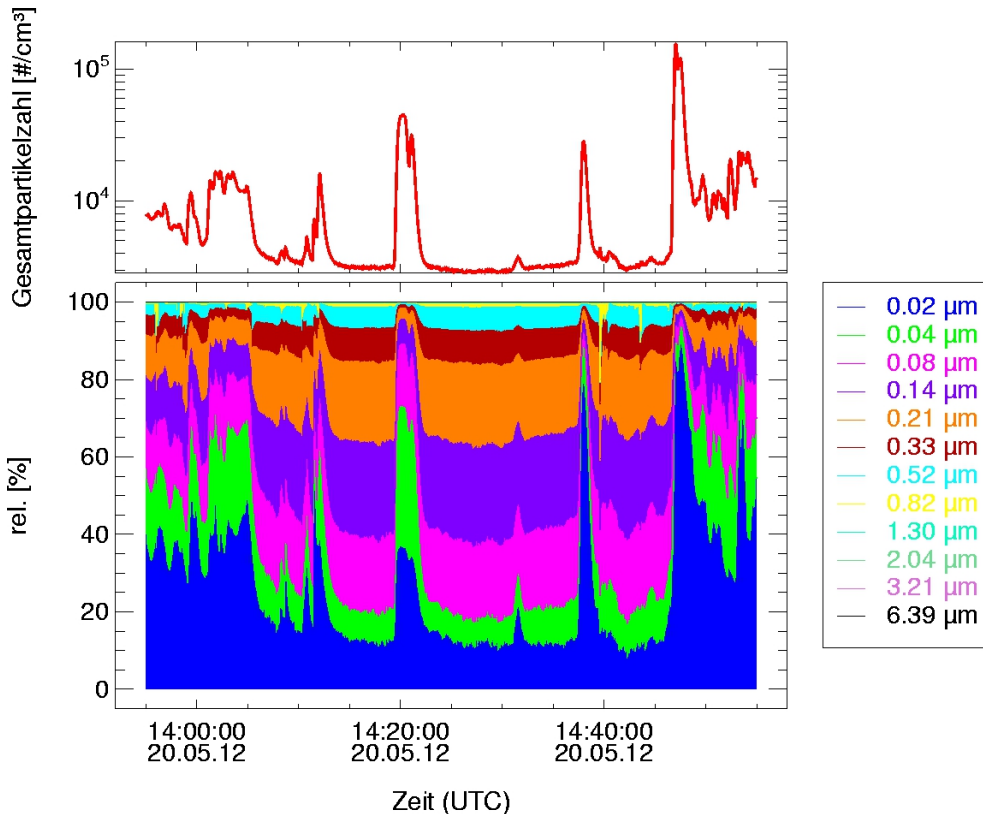


Abbildung 24: Oben: Gesamtpartikelzahl. Unten: Relative Partikelanzahlverteilung in den Niederlanden während der Messfahrt am 20.05.2012.

Die in Abbildung 24 dargestellte Übersicht der relativen Partikelanzahlverteilungen zeigt deutliche Unterschiede in den relativen Beiträgen der verschiedenen Größenklassen, die in erster Linie auf die Stärke der Verkehrsemissionen zurückgeführt werden können.

Zwischen 14:00 und 14:45 Uhr wurden „saubere“ direkt vom Meer angewehrte Luftmassen mit Partikelanzahlkonzentrationen von ca. 1000  $\text{#/cm}^3$  vermessen. Die beiden scharfen Peaks in dieser Zeit mit Maximalkonzentrationen von 40000  $\text{#/cm}^3$  sind auf die Emissionen vorbeifahrender Schiffe zurückzuführen, abgesehen davon handelt es sich um „Hintergrund-Luftmassen“ mit geringer Partikelbelastung. Ein vergrößerter Ausschnitt der relativen Partikelverteilung ist in Abbildung 25 dargestellt.



**Abbildung 25:** Oben: Gesamtpartikelzahl. Unten: Relative Partikelanzahlverteilung während der Messungen in Hintergrund-Luftmassen am Rotterdamer Hafen bei Anströmung über die Nordsee. Um 14:20 Uhr und 14:38 Uhr passiert jeweils ein Schiff den Ort der Messungen. Die Emissionen dieser beiden Schiffe sind als scharfe Peaks klar zu erkennen.

Bis 16:00 Uhr wurde dann das Hafengebiet in Rotterdam und Straßen mit deutlichem Verkehrsaufkommen befahren. Von 16:00 bis 17:05 Uhr sowie von 17:15 bis 17:50 Uhr wurden dann kleine Nebenstraßen mit wenig Verkehr im ländlichen Gebiet befahren. Eine Übersicht ist in Abbildung 26 dargestellt. Von 17:05 bis 17:15 Uhr wurde eine Autobahn, die über die Waal führte, befahren. Die Verteilungen aus diesem Abschnitt zeigen einen starken Anstieg der Anteile kleiner Partikel und sind mit den Werten aus Bonn vergleichbar (siehe Abschnitt 5.1.2.2.2).

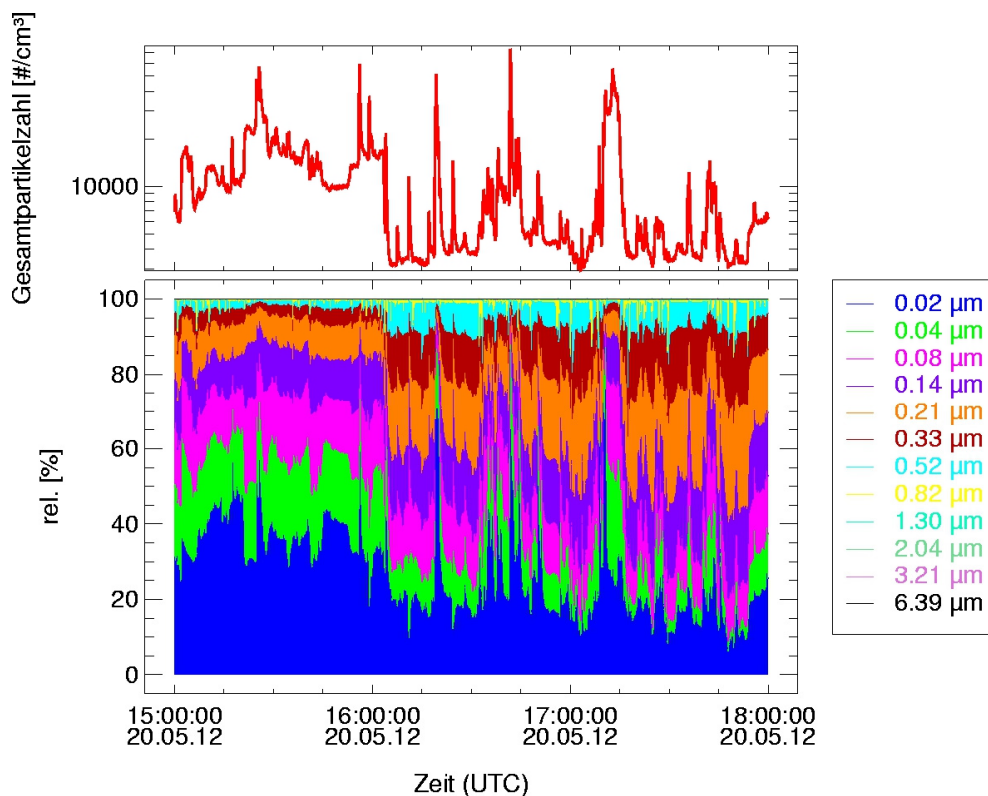


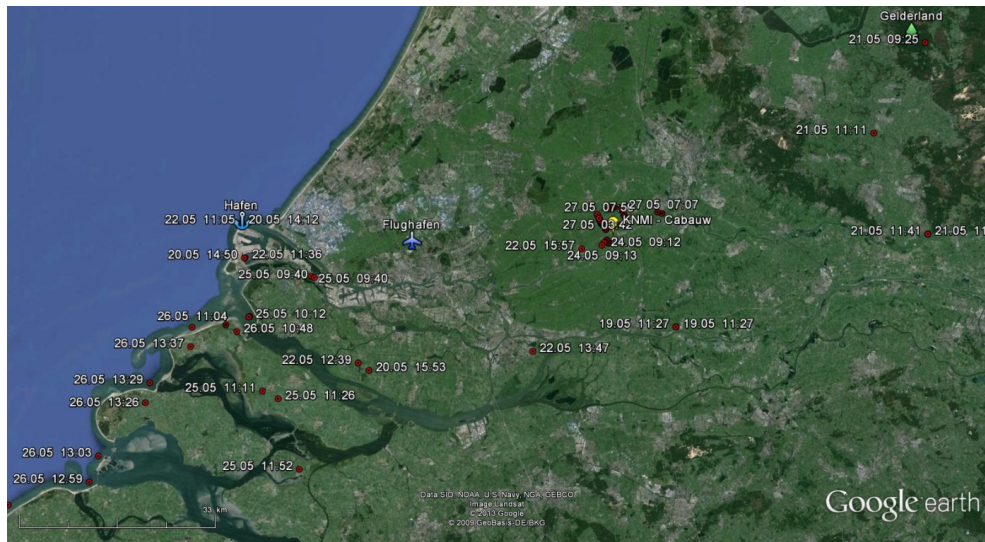
Abbildung 26: Oben: Gesamtpartikelzahl. Unten: Relative Partikelgrößenverteilung bei den Messungen in verkehrsbelasteten Gebieten (bis 16:00 Uhr) und in Hintergrund-Gebieten mit geringer Verkehrsbelastung.

In Abbildung 26 zeigt sich eine deutliche Abnahme des Anteils der kleinen Partikel bis 140 nm nach dem Verlassen des verkehrsbelasteten Bereichs. Die Gesamtpartikelzahlen nahmen hier ebenfalls um fast eine Größenordnung ab. Im ländlichen Hintergrund waren keine „frischen“ Abgasemissionen mehr zu beobachten. Der höhere Anteil der großen Partikel kann verschiedene Ursachen wie z.B. Alterungsprozesse bzw. Koagulation der Partikel oder auch die Aufwirbelung von mineralischem Staub haben. Aufgrund der verwendeten Messtechnik war keine hochaufgelöste Bestimmung der Partikelzusammensetzung möglich. Eine Gegenüberstellung der in den Niederlanden gefundenen Partikelgrößenverteilungen gegenüber denen aus Bonn findet sich in Abschnitt 5.1.2.2.2.

#### 4.4 Analyse der regionalen VOC-Konzentrationen

Im Rahmen der PEGASOS-Kampagne wurden in den Niederlanden 53 Kanisterproben zur Untersuchung der regionalen Verteilung der für luftchemische Prozesse relevanten VOC-Konzentrationen gesammelt. In Abbildung 27 ist eine Übersicht der Sammelorte für die einzelnen Proben dargestellt. Mit Ausnahme einer Messung in der Abluftfahne der Raffinerien am Rotterdamer Hafen (siehe Abbildung 28) wurden die VOC-Proben im ländlichen Hintergrund-Gebiet gesammelt.

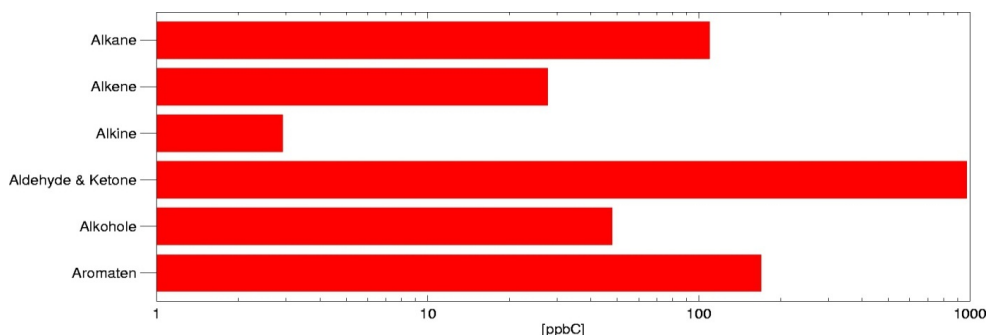




**Abbildung 27:** Übersicht der Sammelorte für die Zylinderprobensammlung zur spezifischen VOC-Analyse. Am 27.05.2012 wurden in der Region um den KNMI-Messturm in Cabauw insgesamt 18 Proben gesammelt, in der Übersicht ist nur ein Teil dieser Messungen dargestellt.

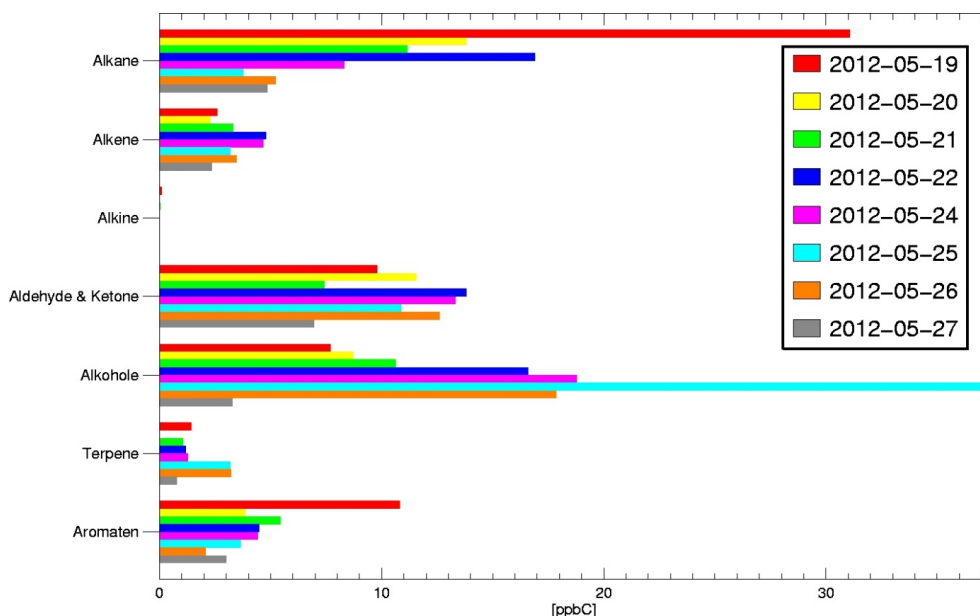
#### 4.4.1 Ergebnisse der VOC-Messungen

Das Resultat jeder Einzelmessung umfasst die Analyse und Konzentrationsbestimmung von 89 Einzelsubstanzen, im Folgenden als „VOC-Mix“ bezeichnet. Um einen Vergleich verschiedener Messungen bzw. verschiedener Mess-Szenarien zu erleichtern und die Übersichtlichkeit zu verbessern, werden die Substanzen in Gruppen (Alkane, Alkene, Alkine, Aromaten, Aldehyde & Ketone, Alkohole, Terpene und Aromaten) zusammengefasst. Eine Zuordnung der Einzelsubstanzen findet sich im Anhang A.2. Für die jeweiligen Gruppen werden die Gesamtkohlenstoffkonzentrationen in ppbC berechnet. In Abbildung 28 ist eine Messung aus der Abluftfahne der Raffinerien am Rotterdamer Hafen dargestellt. Diese Messung ist nicht repräsentativ für den ländlichen Hintergrund in den Niederlanden, gibt aber einen Überblick über das Quellprofil der Emissionen aus den Raffinerien am Rotterdamer Hafen und könnte prinzipiell für Chemical-Mass-Balance-Analysen (CMB-Analysen) wie in Abschnitt 5.1.2.5 beschrieben verwendet werden. Bei den Tagesmittelwerten und weiteren Auswertungen wurde diese Messung nicht mit einbezogen.



**Abbildung 28:** Übersicht einer Messung aus der Abluftfahne der Raffinerien am Rotterdamer Hafen vom 22.05.2012. Auffällig sind hier die hohen Aldehyd-Konzentrationen, die sich von den sonst üblichen Konzentrationen wesentlich unterscheiden.

Aufgrund der großen Anzahl der Einzelmessungen wurden Tagesmittelwerte für die jeweiligen Messtage berechnet. Eine Übersicht der Tagesmittelwerte der VOC-Messungen aus den Niederlanden ist in Abbildung 29 dargestellt.



**Abbildung 29:** Übersicht der Tagesmittelwerte der VOC-Messungen aus den Niederlanden. Die Substanzen sind jeweils in Gruppen zusammengefasst und die Konzentrationen in ppbC angegeben.

Mit Ausnahme der Alkohol-Konzentrationen vom 25.05.2012 zeigten die verschiedenen Messtage keine deutlichen Unterschiede in den „Gruppenkonzentrationen“.

#### 4.4.2 Luftchemische Bewertung atmosphärischer Mixe

Um die atmosphärischen Folgewirkungen von Kohlenwasserstoff-Emissionen, sei es aus anthropogenen Quellen wie z.B. dem Straßenverkehr oder auch aus biogenen Quellen wie z.B. Wäldern einzuordnen, haben sich in der Literatur verschiedene Konzepte etabliert.

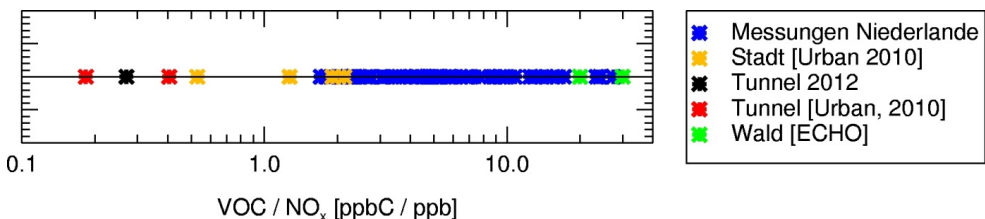
#### 4.4.3 VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis

Ein einfacher Ansatz zur Einordnung von atmosphärischen Mixen ist ihr Verhältnis von Stickoxiden zu Kohlenwasserstoffen. Das VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis beeinflusst unter anderem die Geschwindigkeit des luftchemischen Schadstoffabbaus, quasi die „Selbstreinigungsfähigkeit“ der Atmosphäre. Das OH-Radikal als wichtigstes Oxidationsmittel in der Atmosphäre reagiert mit den Kohlenwasserstoffen und wird dann von den Stickoxiden als Katalysator wieder rezykliert (siehe auch Abschnitt 2.1.5). Das VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis bestimmt so die Geschwindigkeit des atmosphärischen Spurenstoff-Umsatzes. In Bereichen mit sehr hohem VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis wird der Umsatz durch fehlende Stickoxide für die Rezyklisierung der OH-Radikale begrenzt. In Bereichen mit sehr kleinen VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnissen wird der Umsatz durch OH-Verlustprozesse in Folge der hohen Stickoxid-Konzentrationen begrenzt. Dazwischen gibt es einen „optimalen Bereich“ mit maximalem Umsatz.

Vor diesem Hintergrund wurde das VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis (ppbC/ppb) zur luftchemischen Bewertung herangezogen [Dodge, 1977]. Hinzu kommt die Tatsache, dass die Gesamtkohlenstoffkonzentration in ppbC mittels GC-FID- oder TOC-Messungen messtechnisch sehr gut zugänglich ist.

Der große Nachteil des VOC/NO<sub>x</sub>-Ansatzes ist, dass die verschiedenen Kohlenwasserstoffe nur über die Anzahl ihrer Kohlenstoff-Atome erfasst werden. Die Geschwindigkeit der Reaktion mit OH wird bei diesem Ansatz nicht berücksichtigt.

Für den Vergleich mit den Literaturwerten sind die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten VOCs den „Non Methane Hydrocarbons“ (NMHC) gleichzusetzen.



**Abbildung 30:** Übersicht der VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse aus den Niederlanden (blau), aus den in Abschnitt 5.1.2.4 dieser Arbeit beschriebenen Tunnelmessungen (schwarz) sowie ein Vergleich mit anderen Studien: Messungen aus der Stadt Düsseldorf und dem Rheinfurttunnel aus dem Jahr 2008 (Urban, 2010) und Messungen aus dem Hambacher Forst im Rahmen der ECHO-Kampagne [Mittermaier und Klemp, 2004a; Rohrer, 2003].

Die in Abbildung 30 dargestellte Übersicht der verschiedenen VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse zeigt für verkehrsdominierte Bedingungen im Tunnel sehr kleine VOC/NO<sub>x</sub>-Werte. Für städtische Gebiete werden VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse im Bereich von 1 bis 2 gefunden. Der in den Niederlanden vermessene ländliche Hintergrund erstreckt sich über den Bereich von 2 bis 25 und erreicht damit ähnliche Maximalwerte, wie sie auch im Rahmen der ECHO-Kampagne im Hambacher Forst [Mittermaier und Klemp, 2004a; Rohrer, 2003] gefunden wurden. Die in ländlichen Gebieten erhöhten VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse sind in erster Linie auf den Eintrag biogener VOC-Emissionen in bereits stark verdünnte Luftmassen mit geringen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen zurückzuführen. In den verkehrsdominierten Bereichen resultieren die niedrigen VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse aus den hohen NO<sub>x</sub>-Emissionen des Straßenverkehrs.

#### 4.4.4 Reaktivitätsbasierte Bewertung von VOC-Mixen

Neben der einfachen Betrachtung der VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse haben sich Bewertungsansätze basierend auf der „Reaktivität“ der Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre etabliert. Hier sind zwei wichtige Konzepte zu nennen: Zum einen die Bewertung anhand der „Maximum Incremental Reactivity“ Skala, zum anderen die Bewertung anhand des photochemischen Ozonbildungspotentials (POCP, Photochemical Ozone Creation Potential).

##### 4.4.4.1 Maximum Incremental Reactivity Skala

Die Maximum Incremental Reactivity Skala wurde in den USA entwickelt [Carter *et al.*, 1995] und bewertet die in Smog-Kammer-Versuchen ermittelten Ozon-Spitzenkonzentrationen für hohe Vorläuferkonzentrationen, basierend auf den Konzentrationen während typischer Ozonepisoden in US-Ballungsgebieten. In begleitenden Box-Modell-Studien werden die VOC und NO<sub>x</sub>-Konzentrationen so angepasst, dass der Bereich der höchsten Ozonproduktion erreicht wird (Maximum Incremental Reactivity-Szenario, MIR). Für die einzelnen Substanzen wird dann die Änderung der Ozonproduktion bei einer inkrementellen Konzentrationserhöhung berechnet. Der MIR-Wert nach [Carter *et al.*, 1995] gibt dann das zusätzlich gebildete Ozon in Masseneinheiten an:  $\left(\frac{O_3[gl]}{VOC_i[gl]}\right)$ .

##### 4.4.4.2 Photochemical Ozone Creation Potential

Bei der Bewertung von VOC-Mixen anhand des POCP wird das Ozonbildungspotential für die verschiedenen Substanzen mit Hilfe einer Kombination von Box-Modell- und Trajektorienstudie berechnet [Derwent *et al.*, 1996; Derwent *et al.*, 1998]. Als Eingangswerte für die Berechnungen werden hier im Gegensatz zum MIR-Ansatz für die Vorläuferkonzentrationen nicht die Verhältnisse der maximalen Ozonproduktion eingesetzt, sondern Verhältnisse, wie sie in Europa typischerweise gefunden werden. Der POCP-Wert wird dann wieder berechnet aus der Änderung der Ozonproduktion entlang einer Trajektorie bei einer inkrementellen Konzentrationsänderung der entsprechenden Substanz. Die POCP-Werte werden nicht in absoluten Einheiten, sondern relativ zur Referenz-Substanz Ethen (POCP-Wert = 100) angegeben.

##### 4.4.4.3 Master Chemical Mechanism

Als Box-Modell für die POCP-Bewertung wurde der Master Chemical Mechanism (MCM) verwendet. Die im Folgenden in dieser Arbeit vorgestellten Box-Modell-Rechnungen basieren auf einer weiterentwickelten Version dieses Modells (MCM 3.2) [Jenkin *et al.*, 2003; Saunders *et al.*, 2003].

Im MCM-Mechanismus werden die Abbaureaktionen für über 120 in der Atmosphäre relevante VOCs mit insgesamt fast 13000 Reaktionen und ca. 4500 verschiedenen Spezies berücksichtigt. Anhand dieses Codes werden die Reaktionen mittels des numerischen Lösungspakets für Differentialgleichungen FACSIMILE [Curtis und Sweetenham, 1988] berechnet.

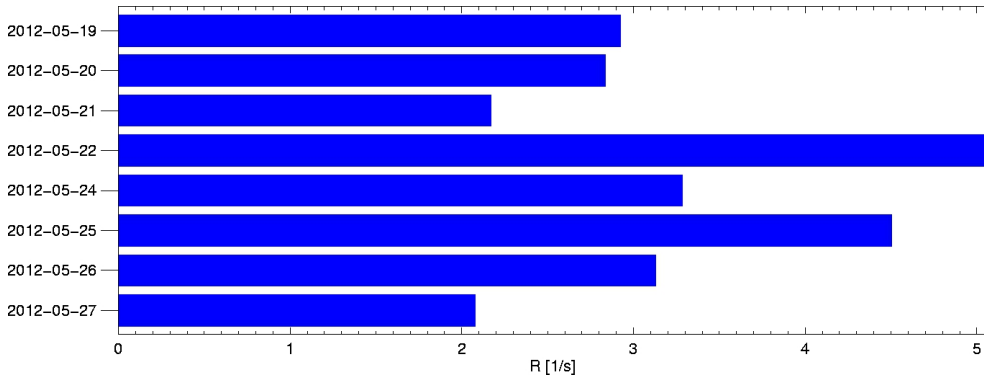
#### 4.4.5 Vergleich der OH-Reaktivität der verschiedenen Mixe

In Anlehnung an die Reaktivitätsbewertung von Einzelsubstanzen können VOC-Mixe zur Abschätzung eines „Gesamtwertes“ des Einflusses auf die atmosphärischen Reaktionen anhand der Reaktivität (R) der Kohlenwasserstoffe gegenüber OH verglichen werden:

$$R = \sum_{i=1}^n [VOC]_i \cdot k_{OH_i}$$

Hier ist  $[VOC]_i$  die Konzentration der jeweiligen Kohlenwasserstoffe in Molekülen pro  $\text{cm}^3$  und  $k_{OH_i}$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit OH gemäß [Atkinson, 1994; 1997; 2000] (siehe Anhang A.3).

In Abbildung 31 sind die Mittelwerte der OH-Reaktivitäten für die verschiedenen Messtage dargestellt. Hier ist nur der Reaktivitätsbeitrag der Kohlenwasserstoffe ohne Methan berücksichtigt.



**Abbildung 31:** Tagesmittelwerte für die OH-Reaktivität der in den Niederlanden gemessenen VOC-Mixe, berücksichtigt ist nur der Reaktivitätsbeitrag der Kohlenwasserstoffe ohne Methan. Die näherungsweise konstante Methan-Hintergrundkonzentration von 1.9 ppm liefert einen zusätzlichen Reaktivitätsbeitrag von  $0.3 \text{ s}^{-1}$ .

Die in den Niederlanden gefundenen OH-Reaktivitäten im Bereich zwischen  $2$  und  $5 \text{ s}^{-1}$  liegen in ähnlichen Bereichen, wie die im Jahr 2008 in der Bodensee-Region von [Urban, 2010] gefundenen Werte.

#### 4.4.6 Einordnung der verschiedenen Mixe bezüglich ihres Ozonbildungspotentials

Die atmosphärenchemische Relevanz verschiedener atmosphärischer Mixe kann anhand ihres Ozonbildungspotentials abgeschätzt werden. Da die Ozonbildung neben den Kohlenwasserstoff-Konzentrationen auch durch die Stickoxid-Konzentrationen beeinflusst wird, hat es sich etabliert, die Ozon-Konzentrationen mit den Stickoxid- und den VOC-Konzentrationen mittels eines EKMA-Plots (Empirical Kinetic Modelling Approach) [Dodge, 1977] in Beziehung zu setzen.

Anders als im „originalen“ EKMA-Plot werden im Folgenden nicht die Ozon-Konzentrationen, sondern die Ozonproduktion  $P(\text{O}_3)$  betrachtet. Auf diese Weise werden die Einflüsse von Ozon-Hintergrundkonzentration und Transportprozessen ausgeblendet, so dass nur die Einflüsse der lokalen Photochemie berücksichtigt werden. Anstelle der Gesamtkohlenwasserstoff-Konzentration wird im Folgenden die OH-Reaktivität ( $R$ ) des Mixes aufgetragen. Dabei wird zur OH-Reaktivität der Kohlenwasserstoffe (siehe Abschnitt 4.4.5) noch der Reaktivitätsbeitrag von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}$  hinzugerechnet<sup>11</sup>. Analog zu [Klemp et al., 2012] wird hier nur die  $\text{NO}$ -Konzentration betrachtet, da

<sup>11</sup> Anders als bei den üblichen  $k_{OH}$ -Messungen enthält die Reaktivität ( $R$ ) keinen Beitrag vom  $\text{NO}_2$ , um die Reaktivität ( $R$ ) gegen die Stickoxide in einem orthogonalen Koordinatensystem auftragen zu können. Nur so kann der Einfluss beider Größen unabhängig voneinander betrachtet werden. Im Mittel wurden in den

die NO-Konzentration unmittelbar auf  $P(O_3)$  einwirkt (siehe Gleichung 1.11). Außerdem wird so dem NO in seiner Bedeutung für die Radikal-Umsetzungen Rechnung getragen, da die Rezyklierungsprozesse direkt an das NO gekoppelt sind.

Die Berechnung des Ozonbildungspotentials wurde mit dem Box-Modell MCM 3.2 mit den folgenden Randbedingungen durchgeführt:

Als Eingangsdaten für die Kohlenwasserstoffe wurden die Mittelwerte aus allen in den Niederlanden gesammelten VOC-Proben verwendet ( $R_{VOC} = 3.15 \text{ s}^{-1}$ ). Die Reaktivität R wurde mit der Laufvariablen b zwischen  $0.09 \text{ s}^{-1}$  und  $50.4 \text{ s}^{-1}$  variiert:

$$R_{VOC} = 3.15 \text{ s}^{-1} \cdot b \quad \text{mit: } 0.03 \leq b \leq 16$$

Für die Stickoxide wurde ebenfalls der Mittelwert aller Messungen aus den Niederlanden verwendet ( $NO = 3.4 \text{ ppb}$ ) und mit der Laufvariablen a zwischen 0.1 und 102 ppb variiert:

$$NO = 3.4 \text{ ppb} \cdot a \quad \text{mit: } 0.03 \leq a \leq 30$$

Die CO-Konzentration wurde parallel zur VOC-Konzentration mit der Laufvariable b variiert<sup>12</sup>:

$$CO = 100 \text{ ppb} + (70 \text{ ppb} \cdot b) \quad \text{mit: } 0.03 \leq b \leq 16$$

Methan wurde mit einem konstanten Hintergrundwert von 1.9 ppb angesetzt. Die Reaktivitäten von Methan und CO wurden zur VOC-Reaktivität addiert:

$$R_0 = R_{VOC} + R_{CO} + R_{CH_4}$$

Ozon wurde mit einem konstanten Startwert von 60 ppb angenommen. Für die Sonneneinstrahlung wurden die Bedingungen vom 21.06. mittags („clear sky“) angesetzt, so dass die Modellrechnungen für die maximal mögliche Sonneneinstrahlung durchgeführt wurden.

Ziel war eine vergleichende Betrachtung der lokalen Photochemie, so dass die VOC-Konzentrationen und Stickoxide in Bezug auf ihr Ozonbildungspotential eingeordnet werden können. Zu diesem Zweck wurden die Modellrechnungen jeweils mit einer Laufzeit von 600 Sekunden durchgeführt. Diese Laufzeit ist ausreichend, um die Radikalchemie ins Gleichgewicht laufen zu lassen und den photostationären Zustand zu erreichen.

Die Eingangswerte wurden mit Ausnahme von NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> als Parameter bei den Modellrechnungen konstant gehalten. NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> wurden als Variablen eingesetzt. So war die schnelle Einstellung des photostationären Gleichgewichts bei den Modellrechnungen gewährleistet, gleichzeitig wurde so der Einfluss der photochemischen Abbauprodukte gering gehalten, da hier nicht die Abbau-Reaktionen, sondern die lokale Photochemie für die Startkonzentrationen betrachtet werden sollten.

Der große Vorteil dieser Herangehensweise gegenüber der Betrachtung der VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnisse auf ppbC-Basis ist, dass hier auch die „Wirkung“ des VOC-Mix in Form der Reaktivität (R) in die

---

Niederlanden 6 ppb NO<sub>2</sub> gemessen. Dies bedeutet eine Abweichung von  $1.8 \text{ s}^{-1}$  gegenüber der mittels  $k_{OH}$ -Messung bestimmten Reaktivität.

<sup>12</sup> Im Sommer kann für die nördliche Hemisphäre eine CO-Hintergrundkonzentration von 100 ppb angenommen werden.

Berechnungen eingeht. Dies ermöglicht einen weitgehend „Mix-unabhängigen“ Vergleich verschiedener Szenarien (vgl. [Klemp et al., 2012]). Eine Übersichtsdarstellung für die Messungen aus den Niederlanden ist in Abbildung 32 dargestellt. Die einzelnen VOC-Messungen sind anhand ihrer Reaktivität (incl.  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}$ ) und der während der Probensammlung gemessenen Stickoxid-Konzentrationen eingeordnet.

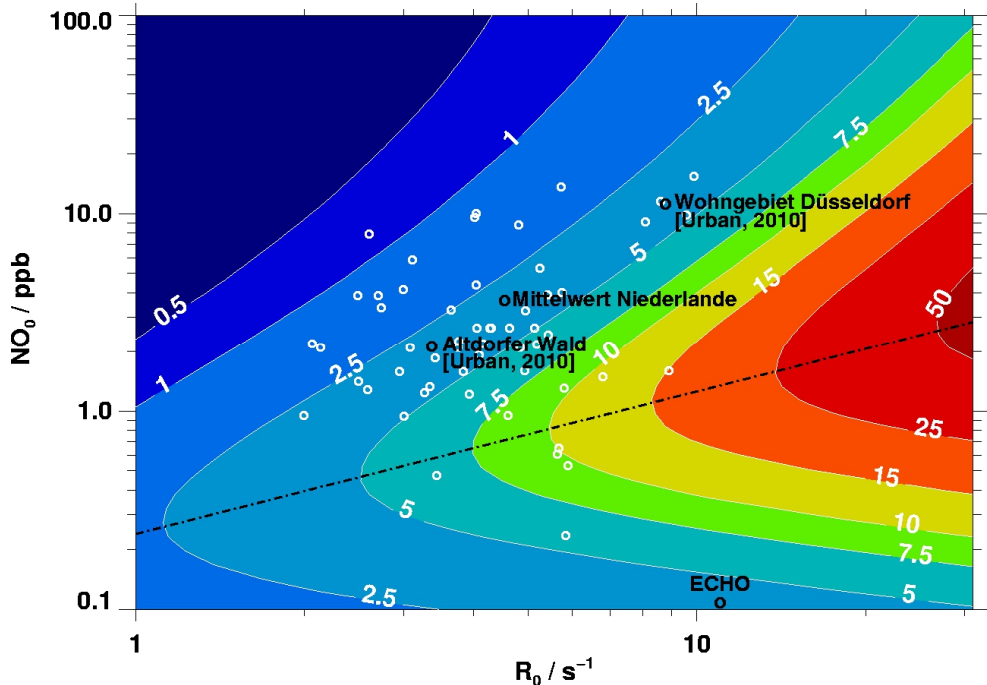


Abbildung 32: EKMA-Plot, basierend auf dem Mittelwert aller Messungen aus den Niederlanden (weiße Kreise). Die Ozonproduktion  $P(\text{O}_3)$  in  $\text{ppb/h}$  ist farblich codiert, die maximale Ozonproduktion  $P(\text{O}_3)^{\text{max}}$  ist gestrichelt eingetragen. Dargestellt sind außerdem Messungen aus dem Jahr 2008 und aus dem Jahr 2003 (ECHO, 19.07.2003, [Mittermaier und Klemp, 2004a; Rohrer, 2003]). Aufgetragen sind hier jeweils die Startwerte ( $\text{NO}_0$  und  $R_0 = R_{\text{VOC}} + R_{\text{CO}} + R_{\text{CH}_4}$ ) der zugrundeliegenden Box-Modell-Rechnungen.

Der EKMA-Plot in Abbildung 32 zeigt, dass der Mittelwert der Messungen aus den Niederlanden in der Nähe des 2008 im Altdorfer Wald [Urban, 2010] bestimmten Wertes liegt. In beiden Fällen wurden die Messungen in biogen dominierten Gebieten mit geringer Verkehrsbelastung durchgeführt. Es zeigt sich aber auch, dass die Streubreite der Messungen in den Niederlanden auch die Werte von ruhigen Nebenstraßen, wie 2008 in Düsseldorf [Urban, 2010] gemessen, erreicht.

Bei Messkampagnen in Bereichen mit hoher VOC-Reaktivität und geringen Stickoxid-Konzentrationen wurden in den vergangenen Jahren OH-Konzentrationen beobachtet, die teilweise deutlich über den Werten lagen, die anhand von Box-Modellrechnungen auf Basis der etablierten Photochemie erwartet wurden (siehe z.B. [Hofzumahaus et al., 2009; Lu et al., 2012; Martinez et al., 2010; Whalley et al., 2011]). Eine von Rohrer [2013] durchgeführte Analyse verschiedener Messkampagnen legt aber die Vermutung nahe, dass für die Konzentrations-Bereiche, die im Rahmen dieser Arbeit relevant sind, keine signifikanten Effekte zu erwarten sind.

#### 4.4.7 Berechnung der Ozonproduktion

Im Rahmen der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Evaluierung der Resultate des EURAD-Modells wurden in Abschnitt 4.2.3 auch die Ozon-Konzentrationen des Modells mit den Resultaten der MOBILAB-Messungen verglichen. Die dort beobachteten Abweichungen können neben den bereits erwähnten Transport-Prozessen auch in der Berücksichtigung der Photochemie im EURAD-Modell begründet sein.

Anhand der Kohlenwasserstoff- und NO-Messungen kann die Ozonproduktion, wie in Abschnitt 4.4.6 dargestellt, berechnet werden. Für den Vergleich wurden die Ozon-Messungen vom 21.05.2012 in der Zeit von ca. 09:05 Uhr bis ca. 10:55 Uhr herangezogen. Während dieser Zeit wurde eine mittlere NO-Konzentration von 2.1 ppb (siehe Abschnitt 4.2.2) gemessen. Die anhand der in diesem Zeitraum gesammelten Zylindermessungen berechnete OH-Reaktivität der VOCs lag bei  $4.3 \text{ s}^{-1}$  (siehe Abschnitt 4.4.1). CO und CH<sub>4</sub> lieferten einen Reaktivitätsbeitrag von  $1.15 \text{ s}^{-1}$ . In der Zeit nach 9:00 Uhr war die morgendliche Inversionsschicht bereits aufgebrochen, und die Messungen erfolgten in der turbulenten Mischungsschicht (vgl. Abschnitt 4.1.1). Als Startwerte für die Box-Modellrechnung wurden die gemessenen Konzentrationen eingesetzt. Für die Sonneneinstrahlung wurden hier die Strahlungsparameter vom 21.05.2012 10:00 Uhr (UT) eingesetzt.

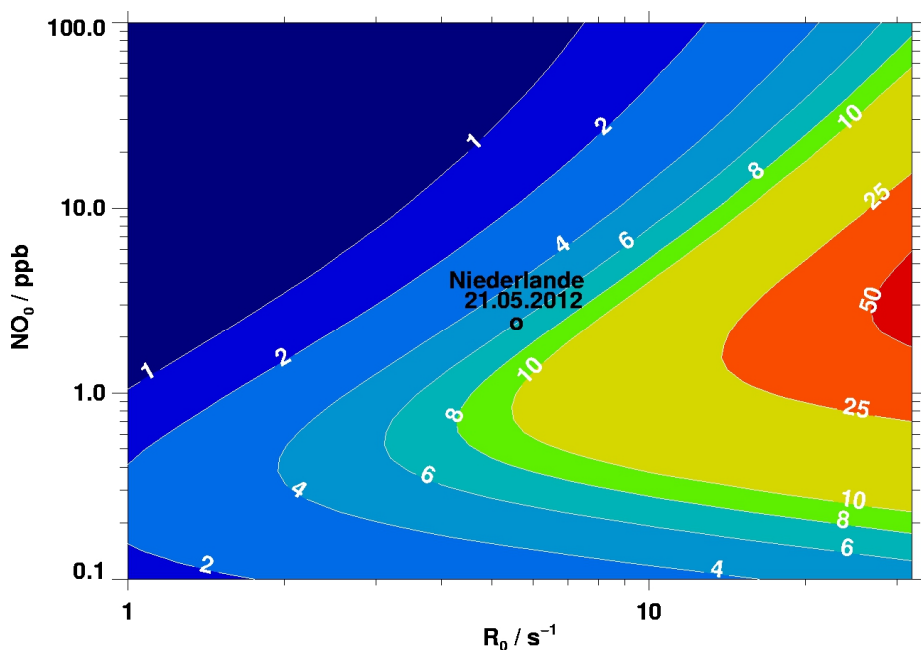


Abbildung 33: Isoplethenplot zur Abschätzung der Ozonproduktion am 21.05.2012 in den Niederlanden. Die Ozonproduktion  $P(\text{O}_3)$  in  $[\text{ppb}/\text{h}]$  ist farblich codiert. Die Berechnungen wurden mit dem BOX-Modell MCM 3.2 durchgeführt. Basis für die Startwerte waren die Mittelwerte der Hintergrund-Messungen aus den Niederlanden.

Aus dem in Abbildung 33 dargestellten Isoplethenplot kann die mittels Box-Modell (MCM 3.2) berechnete Ozonproduktion abgelesen werden.



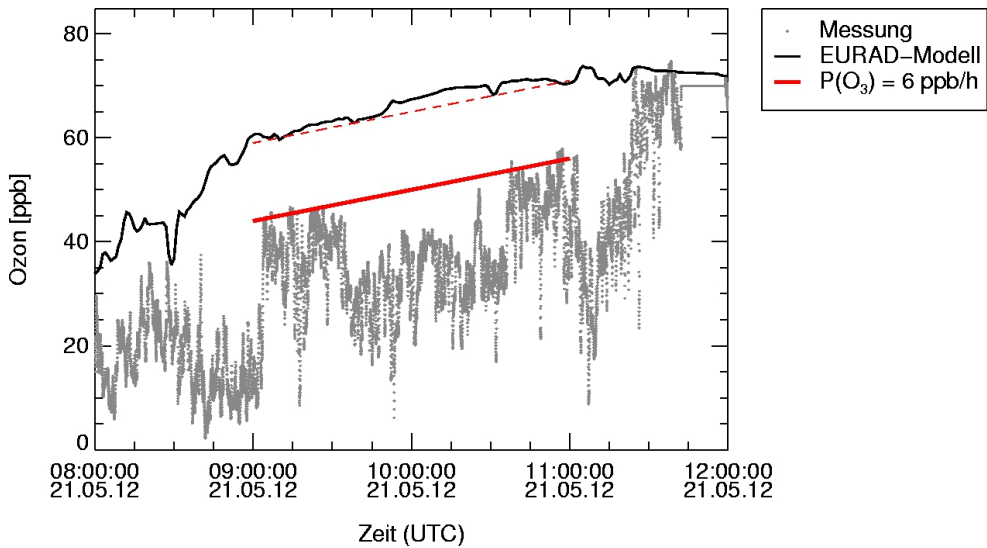


Abbildung 34: Vergleich der anhand des Box-Modells (MCM 3.2) abgeschätzten Ozonbildungsrate (rote Line) mit den Messwerten und mit den Resultaten des EURAD-Modells (schwarz). Zum Vergleich ist hier die Ozonproduktionsrate aus dem Box-Modell parallel verschoben dargestellt (rote gestrichelte Line).

Wie in Abbildung 34 gezeigt, stimmt die anhand des Box-Modells berechnete Ozonproduktionsrate gut mit der aus der Steigung der MOBILAB-Messwerte abgeschätzten Ozonproduktionsrate überein. Auch die aus der Steigung der Resultate des EURAD-Modells abgeschätzte Ozonproduktion stimmt mit den anderen Werten überein<sup>13</sup>:

$$P(O_3)_{\text{Box-Modell}} \approx 6 \pm 1.5 \left[ \frac{\text{ppb}}{\text{h}} \right]$$

$$P(O_3)_{\text{MOBILAB-Messung}} \approx 6 \pm 0.5 \left[ \frac{\text{ppb}}{\text{h}} \right]$$

$$P(O_3)_{\text{EURAD-Modell}} \approx 6 \left[ \frac{\text{ppb}}{\text{h}} \right]$$

Es fällt auf, dass die Ozonproduktion im EURAD-Modell recht gut mit den anhand der MOBILAB-Messungen bestimmten Daten übereinstimmt. Dies ist insofern verwunderlich, als dass die für die Ozonbildung wichtige NO-Konzentration im EURAD-Modell stark unterschätzt wird. Möglicherweise wird diese Unterschätzung durch andere Abweichungen z.B. in den VOC-Konzentrationen im Modell wieder ausgeglichen.

<sup>13</sup> Für die Box-Modellrechnungen wurde die Unsicherheit anhand von Variationsanalysen aus dem Isoplethen-Plot abgeschätzt. Die Unsicherheit der aus den MOBILAB-Messungen abgeschätzten Ozonproduktion wurde aus der Unsicherheit der Ozon-Messung abgeleitet. Für die EURAD-Resultate wurde auf die Abschätzung der Unsicherheit verzichtet, da hier nicht alle Parameter bekannt waren.

## 4.5 Zusammenfassung der Messungen in den Niederlanden

Es konnte gezeigt werden, dass die Verknüpfung der Daten von Zeppelin und MOBILAB die Möglichkeit bietet, den Messbereich des Zeppelins bis in die unterste Schicht der Atmosphäre direkt am Boden auszudehnen. Dies gibt die Möglichkeit, die atmosphärischen Prozesse, seien es Transport- oder Mischungsprozesse oder auch Reaktionen in der Atmosphäre, schichtübergreifend bis hin zum Boden verfolgen zu können.

Der Vergleich der MOBILAB-Messwerte mit den Konzentrationen des EURAD-Modells zeigte, dass z.B. CO vom Modell gut erfasst und wiedergegeben wird. Es zeigte sich aber auch, dass z.B. bei den Stickoxiden Unterschiede von bis zu einer Größenordnung zwischen dem Modell und den Messwerten lagen. Hier bieten die im Rahmen der PEGASOS-Kampagne gemessenen Daten die Möglichkeit, das Modell weiter zu entwickeln bzw. zu optimieren. Da die hochaufgelösten Messwerte zudem eine flächenhafte Beschreibung der Konzentrationen in den Messgebieten ermöglichen, können hier sogar Rückschlüsse auf die Auswirkungen der verschiedenen Einflussfaktoren im EURAD-Modell gezogen werden. Als wichtige Parameter sind hier die zugrundeliegenden Emissionsfaktoren, die Reaktionen im Modell oder auch die Transportprozesse zu nennen.

Anhand der relativen Partikelgrößenverteilungen können mögliche Emissionsquellen von Partikeln anhand ihrer relativen Größenverteilungen unterschieden werden. Es konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Partikelzahlen, sondern auch die Größenverteilungen in Reinluft-Gebieten deutlich von den Verteilungen in Gebieten mit starker Verkehrsbelastung abweichen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die relativen Größenverteilungen in städtischen Gebieten der typischen Größenverteilung von Diesel-Abgas gleichen. In den städtischen Gebieten konnte der Straßenverkehr als dominierende Partikelquelle identifiziert werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die diskontinuierlich gesammelten Behälterproben geeignet sind, eine Übersicht der VOC-Konzentrationen in den ländlichen Hintergrundgebieten zu erstellen, anhand derer z.B. die photochemische Ozonproduktion abgeschätzt werden kann.

## 5 Verkehrsemissionen

Die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen im Bereich der Verkehrsemissionen und deren luftchemischen Konsequenzen gliedern sich in drei Unterabschnitte: Messungen in Straßentunneln, Charakterisierung der Abgas-Emissionen von alternativen Kraftstoffen für Diesel-PKW sowie Studien zur Auswirkung von modernen Diesel-PKW mit Partikelfilter auf die Partikelkonzentrationen in der Umgebung.

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Maßnahmen zur Verbesserung der Luftqualität ergriffen, die teilweise zu unerwarteten bzw. unerwünschten Nebeneffekten führten:

- Ein prominentes Beispiel ist hier die Einführung von Diesel-Partikel-Filtern zur Verminderung der Partikelemissionen. Zum einen können die organischen Anteile der Rußpartikel weiterhin als „weißer Ruß“ emittiert werden (siehe Abschnitt 5.3), zum anderen wurden die Oxidationskatalysatoren der Fahrzeuge mit Diesel-Partikelfilter (DPF) so angepasst, dass größere Mengen von NO<sub>2</sub> im Katalysator gebildet werden, da dies für die katalytische Regeneration der Partikelfilter vorteilhaft ist [Fino et al., 2003]. Im Normalbetrieb wird so mehr NO<sub>2</sub> emittiert.
- Als weiterer Einfluss-Faktor für die verkehrsbedingten Emissionen ist hier die Erhöhung des Anteils an Bio-Ethanol im Benzin zu nennen. Die Änderungen im emittierten VOC-Mix führen zu einem verringerten luftchemischen Schadstoff-Abbau und in der Folge zu einer größeren Ausbreitung der Emissionen (siehe Abschnitt 5.1.2.4.1).
- Für die Zukunft sei hier die bevorstehende Einführung von SCR-Technologien (Selective-Catalytic-Reduction) zur Reduktion der Stickoxid-Emissionen von Diesel-PKW zu nennen [Koebel et al., 2000]. Mit der flächendeckenden Einführung der SCR-Technologie besteht das Risiko, dass der Schlupf von Ammoniak oder Isocyansäure zu neuen Problemen führen kann.

Auf dem Gebiet der Verkehrsemissionen sind daher laufende Messungen notwendig, um in der luftchemischen Betrachtung mit den Veränderungen im Bereich der Verkehrsemissionen Schritt zu halten.

Die Tunnelmessungen in Abschnitt 5.1 wurden wie auch die Messungen im ländlichen Hintergrund in den Niederlanden mit dem mobilen Messlabor durchgeführt. Neben dem Vergleich mit älteren Daten sollten die Tunnelmessungen auch zur Schaffung einer Datenbasis dienen, anhand derer mögliche luftchemische Konsequenzen einer Einführung weiterer alternativer Kraftstoffe wie z.B. den in Abschnitt 5.2 untersuchten Mikroemulsions-Kraftstoffen abgeschätzt werden können. In diesem Kontext wurde auch die in Abschnitt 5.3 beschriebene Studie konzipiert, um die Wirkung eines Partikelfilters und dessen Konsequenzen für die Partikelbelastung in städtischen Gebieten zu untersuchen.

### 5.1 Tunnelmessungen

Um möglichst „ungestörte“ Informationen über die verkehrsgetragenen Emissionen zu erhalten, wurden Messungen in städtischen Straßentunneln durchgeführt. Neben dem bereits in vorherigen Untersuchungen [Urban, 2010] vermessenen Rheinufertunnel in Düsseldorf wurde zusätzlich der Bad

Godesberger Tunnel in Bonn (B6 Godesberger Allee) untersucht, um die Repräsentativität der Mess-Ergebnisse abzusichern.

Die gute Zeitauflösung der Messgeräte im MOBILAB erwies sich auch hier wieder als hilfreich für die mobilen Messungen, da die Tunnel-Durchfahrten jeweils nur wenige Minuten dauerten und zwischen zwei Durchfahrten teilweise auch nur wenige Minuten lagen. Eine Trennung der Datenpunkte innerhalb des Tunnels und außerhalb des Tunnels war nur möglich, weil die Zeitauflösung der Messungen deutlich kleiner war als die mittlere Verweildauer im Tunnel.

In den Richtlinien für die Ausstattung und den Betrieb von Straßentunneln (RABT 2003) sind für Straßentunnel im Normalbetrieb Luftwechselraten von vier Luftwechseln pro Stunde vorgesehen, um zu hohe Schadstoff-Belastungen zu vermeiden. In diesem Kontext sind auch die im Tunnel gemessenen Konzentrationen zu beurteilen.

#### 5.1.1.1 Rheinfuertunnel – Düsseldorf

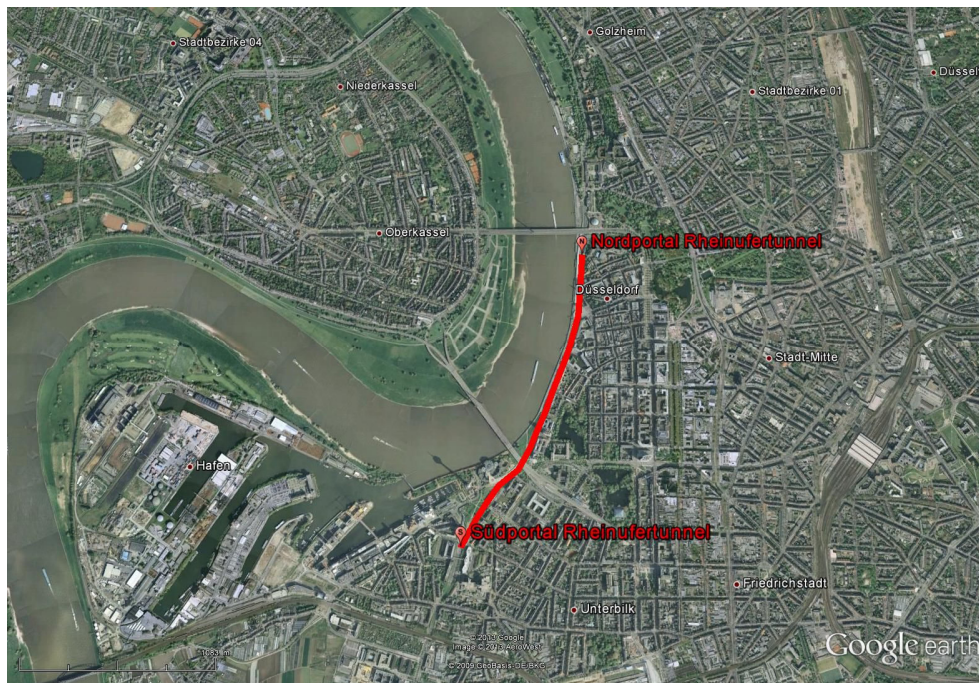


Abbildung 35: Übersichtskarte zur Veranschaulichung der Lage des Rheinfuertunnels im Stadtgebiet der Stadt Düsseldorf.

Der Reinufertunnel als Teil der B1 leitet den Verkehr an der Innenstadt von Düsseldorf vorbei. Der Tunnel hat eine Länge von knapp 2 Kilometern und wird täglich von ca. 55 000 Fahrzeugen<sup>14</sup> durchfahren. Während der Durchführung der Messungen waren dies fast ausschließlich PKW. Am Südportal des Rheinfuertunnels schließt sich direkt der Tunnel Gladbacher Straße mit einer Länge von ca. 300 Metern an. Dieser Tunnel wurde bei jeder Passage durch den Rheinfuertunnel ebenfalls durchfahren. Die Höchstgeschwindigkeit im Rheinfuertunnel ist auf 70 km/h begrenzt.

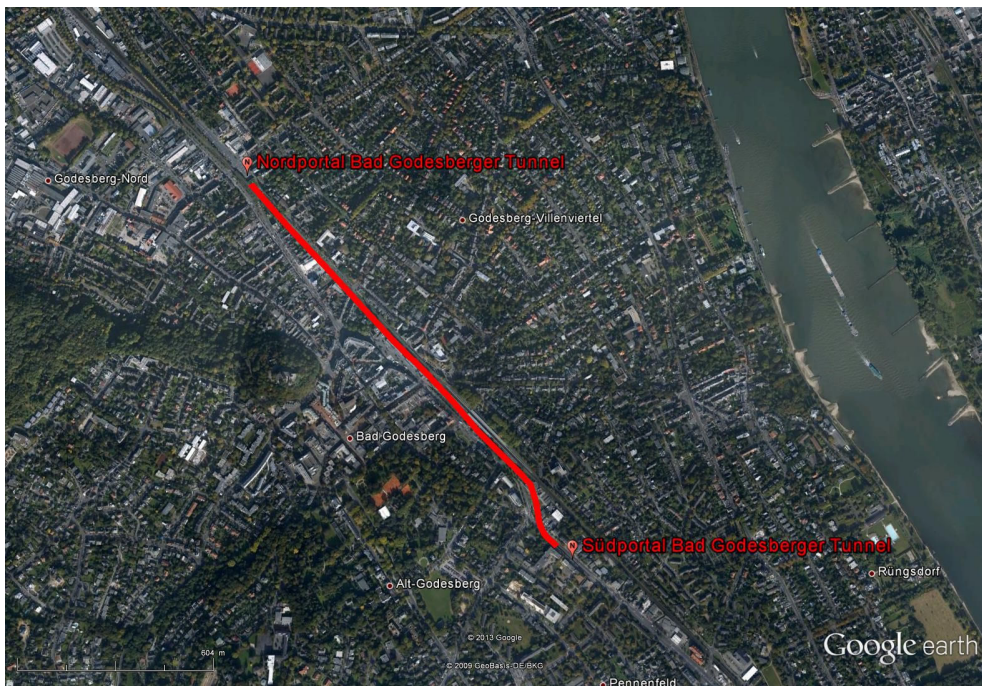
<sup>14</sup> [Amt für Verkehrsmanagement - Landeshauptstadt Düsseldorf, 2013]

Die Messungen wurden werktags bei dichtem bis stockendem Verkehr durchgeführt. Der Rheinfurttunnel wurde am 21.06.2012 und am 26.06.2012 insgesamt 14 mal in Nord-Süd-Richtung und 15 mal in der Gegenrichtung durchfahren.

Die Durchfahrtszeiten schwankten je nach Verkehrsaufkommen zwischen weniger als 3 Minuten und mehr als 11 Minuten. Die mittlere Durchfahrtszeit lag bei etwa 5 Minuten und die mittlere Geschwindigkeit lag bei etwa 30 km/h.

#### 5.1.1.2 Bad Godesberger Tunnel – Bonn

Neben dem Düsseldorfer Rheinfurttunnel wurde auch der Bad Godesberger Tunnel in Bonn vermessen. So sollte sichergestellt werden, dass die Messwerte einen repräsentativen Überblick über die aktuellen Verkehrsemissionen geben und nicht nur das individuelle Benutzerprofil eines spezifischen Tunnels widerspiegeln.



**Abbildung 36: Übersichtskarte zur Veranschaulichung der Lage des Bad Godesberger Tunnels im Stadtgebiet der Stadt Bonn.**

Der Bad Godesberger Tunnel in Bonn als Teil der Bundesstraße B9 leitet den Verkehr aus Richtung Köln/Bonn in Richtung Koblenz am Zentrum von Bad Godesberg vorbei. Der Tunnel hat eine Länge von ca. 1,5 km. Zum Zeitpunkt der Messungen war im Tunnel eine Baustelle eingerichtet und die Geschwindigkeit in südlicher Fahrtrichtung auf 30 km/h begrenzt. Für die nördliche Richtung galten keine besonderen Einschränkungen, die Höchstgeschwindigkeit lag bei 50 km/h.

Die Messungen im Tunnel wurden werktags am Nachmittag bei flüssigem Verkehr durchgeführt. Der Bad Godesberger Tunnel wurde am 28.06.2012 achtmal in Nord-Süd-Richtung und neunmal in Gegenrichtung durchfahren. Die Durchfahrtszeiten lagen zwischen zwei und drei Minuten. Im Mittel



dauerte eine Durchfahrt 165 Sekunden. Die Geschwindigkeiten im Tunnel lagen zwischen 30 und 40 km/h mit einer mittleren Geschwindigkeit im Tunnel von 33 km/h.

### 5.1.2 Übersicht der Messungen

Die Tunnelmessungen wurden in gleicher Weise und mit dem gleichen Equipment wie die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Messungen im ländlichen Hintergrund in den Niederlanden durchgeführt.

#### 5.1.2.1 Hochaufgelöste Gasphasen-Messungen

In Abbildung 37 sind die Konzentrationsverläufe von CO und CO<sub>2</sub> dargestellt. Im Tunnel findet sich ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen gegenüber den Gebieten vor und hinter dem Tunnel. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Verkehrsemissionen im Tunnel in ein relativ kleines Verdünnungsvolumen emittiert werden. Außerhalb des Tunnels werden die Verkehrsemissionen mit dem städtischen Hintergrund vermischt und sind daher im Mittel deutlich stärker verdünnt als im Tunnel.

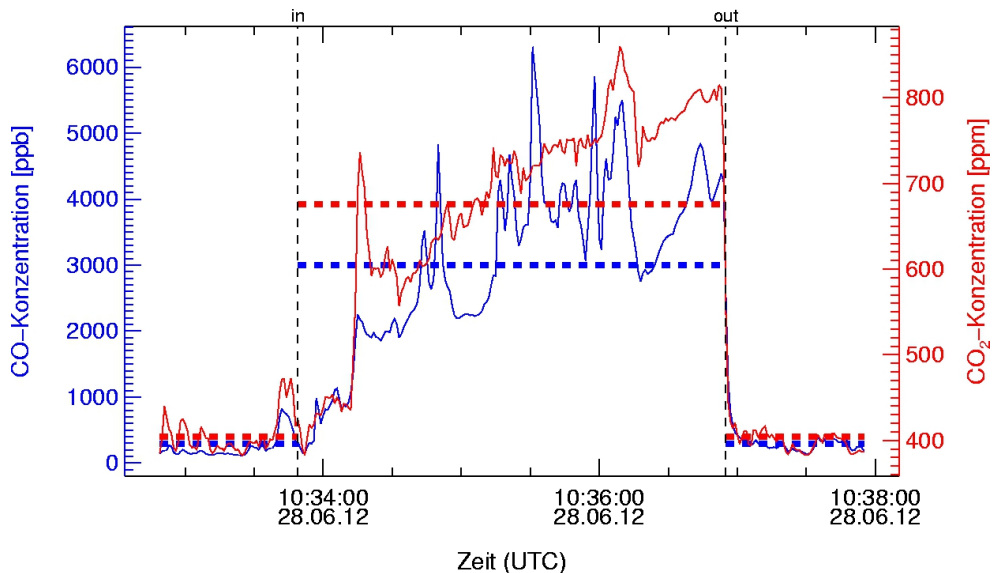


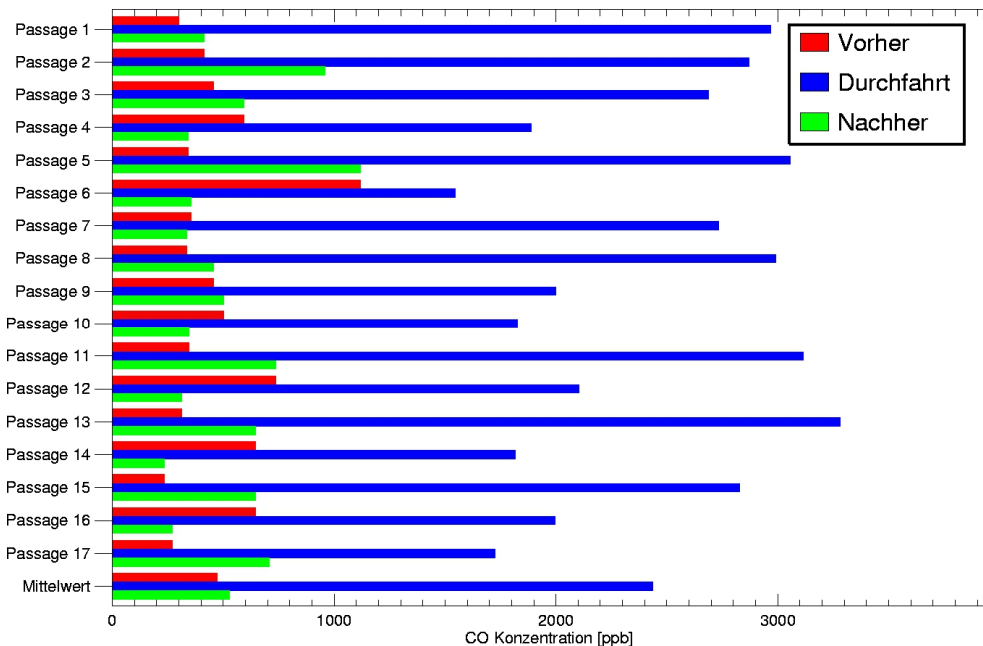
Abbildung 37: Konzentrationsverlauf von CO und CO<sub>2</sub> (durchgezogene Linie) einer beispielhaft ausgewählten Messfahrt durch den Bad Godesberger Tunnel in Bonn sowie die Mittelwerte (gepunktete Linie) im Tunnel sowie vor und nach der Einfahrt in den Tunnel im städtischen Gebiet.

Die Konzentrationen im Tunnel können in guter Näherung als ausschließlich verkehrsdominiert betrachtet werden. Dies liegt zum einen daran, dass der Straßenverkehr die offensichtliche Hauptquelle der Emissionen darstellt und neben den entsprechenden Abgas- und Verdunstungsemissionen keine anderen Quellen vorhanden sind. Zum anderen ist auch der Einfluss chemischer Prozesse vernachlässigbar. Photochemische Prozesse spielen im Tunnel keine Rolle, da die Sonneneinstrahlung fehlt. Aufgrund der hohen Konzentrationen im Tunnel können auch andere Reaktionen wie z.B. die Reaktion von NO mit dem Ozon aus der Hintergrundluft vernachlässigt

werden, da die Hintergrund-Konzentrationen gegenüber den Tunnel-Konzentrationen sehr gering sind.

Die Signalverläufe der Tunnel-Messungen zeigen deutliche Peaks, da die Messungen im dichten Verkehr und somit in direkter Quellnähe durchgeführt wurden. Die Peaks beim CO sind stärker ausgeprägt als beim CO<sub>2</sub>, da die CO-Emissionen von der Umsetzungseffizienz des Katalysators abhängen<sup>15</sup>.

Da ein Querschnitt der Verkehrsflotte untersucht werden sollte, wurden die in Abbildung 37 dargestellten Mittelwerte der Messungen vor bzw. hinter dem Tunnel sowie während der Tunnelpassagen für die weitere Auswertung verwendet. Eine Übersicht der Mittelwerte für die einzelnen Passagen ist in Abbildung 38 dargestellt. Bei den Tunnelpassagen lag die CO-Konzentration im Mittel bei  $2438 \pm 586$  ppb.



**Abbildung 38:** Übersicht der Mittelwerte der CO Konzentrationen während der Tunneldurchfahrten sowie im städtischen Gebiet vor und nach den Tunneldurchfahrten durch den Bad Godesberger Tunnel in Bonn vom 28.06.2012 sowie des Tagesmittelwertes.

Neben CO und CO<sub>2</sub> wurden auch NO und NO<sub>2</sub> vermessen. Bei den Messungen mit den Chemilumineszenz-Geräten lag die gewählte Zeitauflösung der Messungen bei 5 Sekunden. Die für die NO<sub>x</sub>-Messungen verwendeten Chemilumineszenz-Messgeräte erfordern im Messablauf ein wechselweises Umschalten zwischen Außenluftmessung und „Null-Messung“, um Störsignale aufgrund von wechselnden Alken-Konzentrationen zu eliminieren. Die daraus resultierenden Totzeiten führen zu einer Reduktion der Zeitauflösung bei den Stickoxid-Messungen, so dass jeweils

<sup>15</sup> Im Idealfall würde das CO im Abgas durch den Katalysator bei benzinbetriebenen Fahrzeugen oder den Oxidations-Katalysator bei dieselbetriebenen Fahrzeugen zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden. Im kalten Zustand oder bei Leistungsspitzen können dagegen stark erhöhte CO-Emissionen beobachtet werden, siehe z.B. [Klemp et al., 2012].

drei Datenpunkte pro Minute aufgenommen wurden. Als Verbesserung für zukünftige Messungen ist hier der Einsatz eines TDL-Spektrometers zum direkten spektroskopischen Nachweis von  $\text{NO}_2$  geplant. Mit einem solchen kontinuierlich messenden System kann eine vergleichbare Zeitauflösung wie bei CO und  $\text{CO}_2$  erreicht werden.

Die Übersicht in Abbildung 39 zeigt bei den  $\text{NO}_x$ -Werten eine größere Variation in den gemessenen Konzentrationen als bei den anderen Substanzen. Eine mögliche Erklärung könnte in der geringeren Zeitauflösung der Stickoxid-Messgeräte liegen. So wurde eine geringere Anzahl an Messpunkten aufgenommen. Hohe Emissionen einzelner Quellen konnten daher die Streuung der Mittelwerte für die einzelnen Tunnelpassagen stärker beeinflussen. Da in der folgenden Auswertung jeweils mit den Tagesmittelwerten der Stickoxid-Messungen gearbeitet wurde, hat die vergrößerte Streubreite keinen signifikanten Einfluss auf die Auswertung. Der Mittelwert der  $\text{NO}_x$  Konzentration während der Tunnelpassagen lag bei  $715 \pm 204$  ppb.

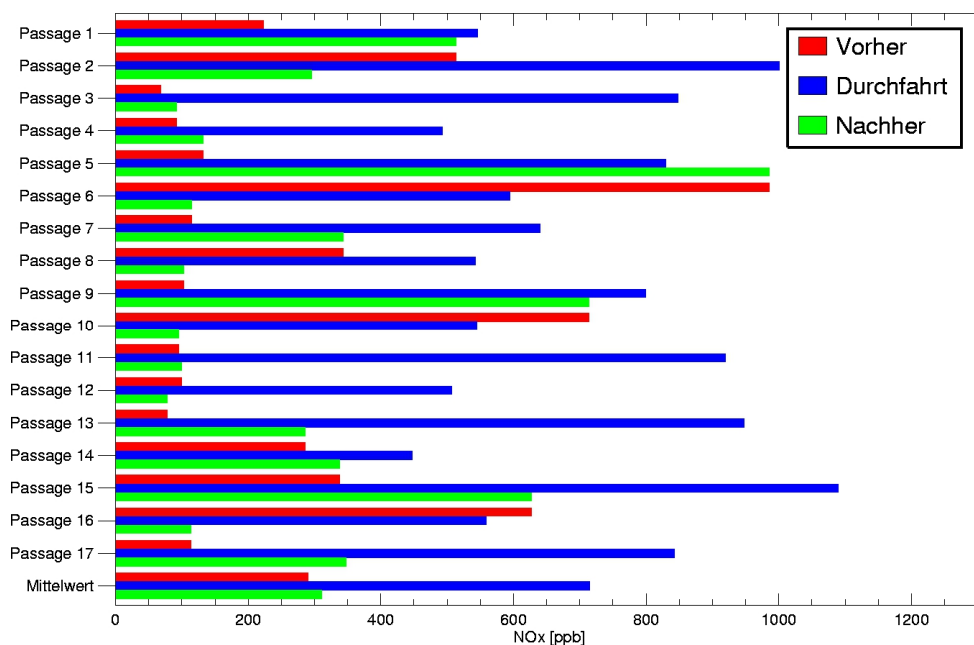


Abbildung 39:  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen während der Messungen im Bad Godesberger Tunnel in Bonn am 28.06.2012.

#### 5.1.2.2 Hochaufgelöste Partikelmessungen

Auch bei den hochauflösenden Partikelanzahlmessungen zeigte sich ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen im Tunnelbereich gegenüber der Umgebung (siehe Abbildung 40).



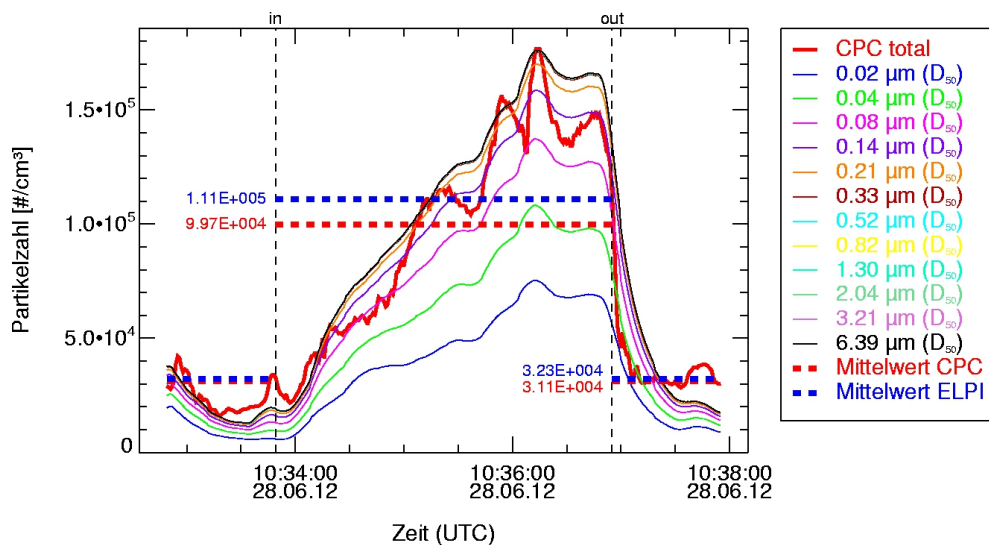


Abbildung 40: Hochaufgelöste Partikelanzahlmessung während einer Messfahrt durch den Bad Godesberger Tunnel in Bonn. Die Größenklassen des ELPIs sind mit dem Median-Durchmesser der jeweiligen Größenklasse ( $D_{50}$ -Durchmesser) bezeichnet. In der Grafik sind die Größenklassen aufsummiert dargestellt und der Gesamtpartikelzahl des CPC (dicke rote Linie) gegenübergestellt. In der grafischen Darstellung sind nur die kleinen Größenklassen zu unterscheiden. Ab der Größenklasse von 330 nm sind die Partikelzahlen der einzelnen Größenklassen so gering, dass hier keine Unterschiede mehr erkennbar sind.

Im Tunnel steigen die Gesamtpartikelzahlen gegenüber dem städtischen Hintergrund fast um eine Größenordnung an und die Partikelzahlen im Tunnel werden durch die kleinen Partikel dominiert. Der Vergleich von CPC und ELPI (siehe Abbildung 40) zeigt eine hervorragende Übereinstimmung der Gesamtpartikelzahlen beider Geräte.

5.1.2.2.1 Vergleich der Partikeldaten mit anderen Studien

Zur besseren Einordnung der bei den Tunnelmessungen gefundenen Partikelanzahlkonzentrationen sind die Resultate von weiteren Studien in Tabelle 9 zusammengetragen.

Tabelle 9: Vergleich der Partikelkonzentrationen aus verschiedenen Studien mit mobilen Messungen im Straßenverkehr, alle Zahlen geben Partikel pro  $\text{cm}^3$  [ $\#/\text{cm}^3$ ] an. [Bukowiecki et al., 2002; Kittelson et al., 2004; Pirjola et al., 2004; Urban, 2010; Weijers et al., 2004; Westerdahl et al., 2005].

	Diese Studie	Bukowiecki 2002	Pirjola 2004	Kittelson 2004	Weijers 2004	Westerdahl 2005	Urban 2010
Stadt	Düsseldorf & Bonn	Zürich	Helsinki	Minneapolis	Amsterdam	Los Angeles	Düsseldorf
Minimale Partikelgröße	> 7 nm	> 3 nm	> 3 nm	> 3 nm	> 7 nm	> 7 nm	> 30 nm
Städtischer Hintergrund	30·10 <sup>3</sup>	50·10 <sup>3</sup>	20 - 35·10 <sup>3</sup>	10 - 20·10 <sup>3</sup>	50·10 <sup>3</sup>	14 - 27·10 <sup>3</sup>	10·10 <sup>3</sup>
Straßen-Peaks	50 - 100·10 <sup>3</sup>	400·10 <sup>3</sup>	200 - 500·10 <sup>3</sup>	1000·10 <sup>3</sup>	75 - 200·10 <sup>3</sup>	55-200·10 <sup>3</sup>	100·10 <sup>3</sup>
Tunnel-Peaks	400 - 600·10 <sup>3</sup>	-	-	-	1000·10 <sup>3</sup>	-	400 - 700·10 <sup>3</sup>

Die in Tabelle 9 zusammengestellten Daten resultieren aus verschiedenen Studien, bei denen mobile Messlabore für Messungen im realen Straßenverkehr eingesetzt wurden. Ein Vergleich der Konzentrationen im städtischen Hintergrund zeigt bei allen Studien ähnliche Werte. Die von *Urban* [2010] bestimmten Hintergrund-Konzentrationen liegen leicht unter den anderen Werten, da damals nur Partikel oberhalb von 30 nm gemessen wurden.

Eine Analyse der „Straßen-Peaks“ zeigt eine deutlich größere Variation in den Maximalwerten der verschiedenen Studien. Dabei muss beachtet werden, dass diese Maximal-Peaks zumeist auf die Emissionen von einzelnen Fahrzeugen zurückgeführt werden konnten. Schwankungen in den Peakhäufigkeiten sind dagegen in erster Linie mit der Verkehrsdichte korreliert. Ein Vergleich der Tunnel-Peaks mit den Straßen-Peaks zeigt, dass die Konzentrationen im Tunnel um den Faktor 5 bis 10 über den Straßenkonzentrationen liegen. Dieser Anstieg zeigt sich bei allen Studien, in denen Tunnel gesondert untersucht wurden. Dieser Effekt ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass das im Tunnel verfügbare Verdünnungsvolumen deutlich geringer ist als auf „offenen“ Straßen im Stadtgebiet.

Der Vergleich mit anderen Studien zeigt, dass die Messungen aus Bonn sich nicht substantiell von anderen Messungen aus den verschiedenen Regionen unterscheiden. Vor diesem Hintergrund können die Messungen als repräsentativ für urbane Ballungsgebiete angesehen werden.

#### 5.1.2.2 Analyse der Partikelgrößenverteilung im städtischen Gebiet

Die Übersicht in Abbildung 41 zeigt den Verlauf der Messungen in Bonn während mehrerer Durchfahrten durch den Bad Godesberger Tunnel. Jede Tunneldurchfahrt stellt eine Momentaufnahme des individuellen Emissionsmusters der umgebenden Fahrzeuge dar. Für die folgenden Auswertungen wurden daher Mittelwerte oder relative Verteilungen der verschiedenen Messungen herangezogen.

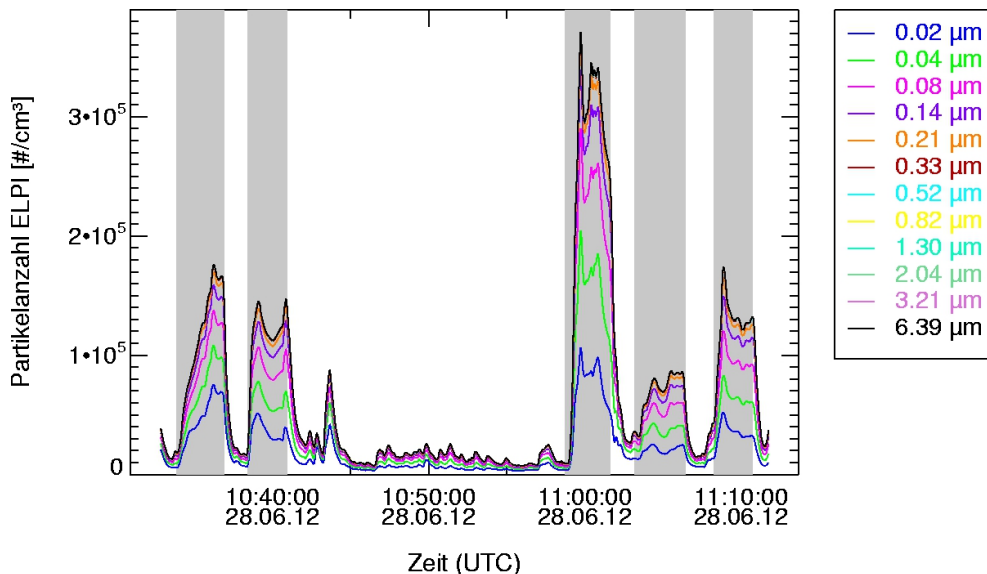
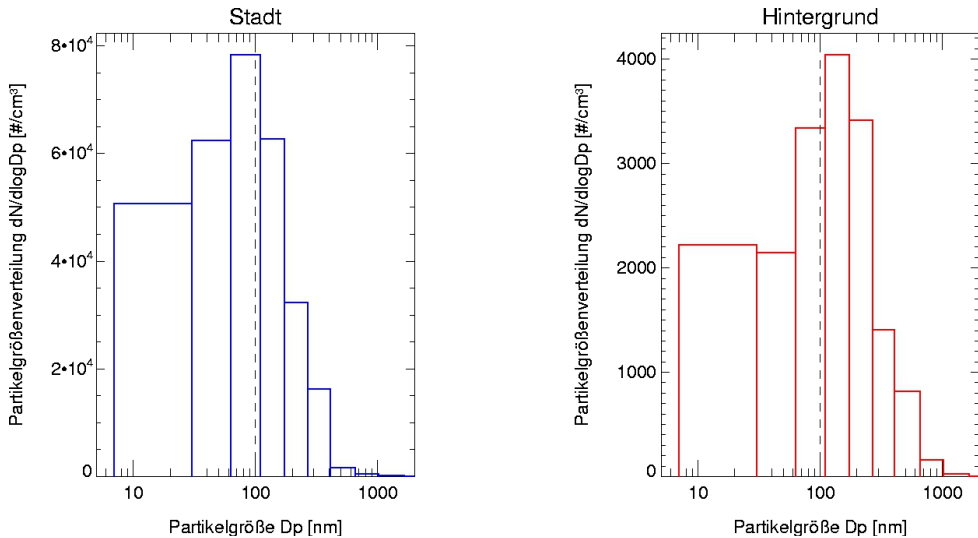


Abbildung 41: Konzentrationsverteilung der Messfahrt vom 28.06.2012 in Bonn. Die grau hinterlegten Bereiche entsprechen den Tunneldurchfahrten, die anderen Bereiche entsprechen dem Stadtgebiet von Bonn Bad Godesberg.

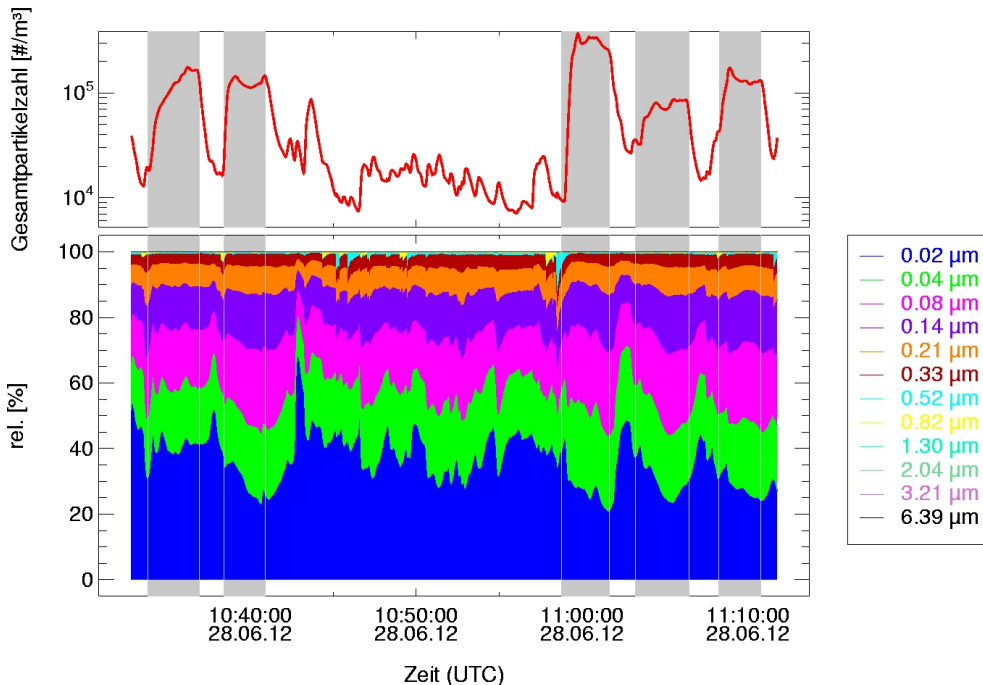
Mit Hilfe des ELPIs können nicht nur die Gesamtpartikelzahlen, sondern auch die Größenverteilungen gemessen werden. In Abbildung 42 ist die Größenverteilungen einer Messung im städtischen Gebiet von Bonn Bad Godesberg der Größenverteilung einer Messung im ländlichen Hintergrund aus den Niederlanden gegenübergestellt.



**Abbildung 42:** Partikelgrößenverteilung im städtischen Gebiet von Bonn Bad Godesberg (Mittelwert vom 28.06.2012 11:10 bis 12:10 Uhr) und im ländlichen Hintergrund in den Niederlanden (Mittelwert vom 20.05.2012 14:20 bis 14:40 Uhr). In der Stadt lag das Maximum der Größenverteilung bei 80 nm, im Hintergrund-Gebiet lag das Maximum der Größenverteilung bei 160 nm.

Die in der Stadt gefundene Partikelgrößenverteilung mit einem Maximum bei 80 nm stimmt mit der Größenverteilung von Diesel-Abgas überein (siehe z.B. [Kittelson *et al.*, 2004]). Die zu größeren Partikeln verschobene Verteilung ( $D_{p_{\max}} = 160$  nm), wie sie im ländlichen Hintergrund-Gebiet gefunden wurde, deutet auf eine Alterung des Aerosols bzw. auf weitere Quellen hin. In den ländlichen Gebieten könnte dies z.B. die Aufwirbelung mineralischen Staubes von freiliegenden Ackerflächen sein.

Die sekunden aufgelösten ELPI-Messungen bieten auch die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf der Partikelgrößenverteilungen zu analysieren. Für die Darstellung in Abbildung 43 wurden die relativen Anteile der verschiedenen Größenklassen an der Gesamtpartikelzahl dargestellt. Hier empfiehlt sich die relative Darstellung, da die Absolut-Werte während der Tunneldurchfahrten um bis zu eine Größenordnung über den Werten im städtischen Gebiet liegen.



**Abbildung 43:** Oben: Gesamtpartikelzahl während der Messfahrt vom 28.06.2012. Die grau markierten Bereiche entsprechen den Tunneldurchfahrten, die restlichen Bereiche entsprechen den Messungen im Stadtgebiet von Bonn Bad Godesberg. Unten: Relative Häufigkeitsverteilung für die verschiedenen Größenklassen.

Die in Abbildung 43 dargestellte relative Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Partikelgrößenklassen zeigt zwar einige „Peaks“ gerade für die kleinsten Partikel, es lässt sich aber kein signifikanter Unterschied zwischen den Bereichen im Tunnel und außerhalb des Tunnels ausmachen. Bei den Partikeln bis 140 nm kann angenommen werden, dass es sich um Verkehrsemissionen, in erster Linie von Diesel-Fahrzeugen, handelt. Der Anteil dieser Größenklassen liegt näherungsweise konstant bei ca. 90% der Gesamtzahlen. Die Messung in Abbildung 43 zeigt keinen Unterschied in der Verteilung zwischen den Innenstadt-Bereichen und den Messungen im Tunnel.

Für die Bereiche im Tunnel ist der Verkehr unstrittig als Hauptverursacher der Emissionen zu benennen und für die Messungen im restlichen Stadtgebiet konnten auch keine weiteren Quellen mit einer anderen Größenverteilung identifiziert werden. Eine Übersicht des gesamten Messtages mit Messungen auf der Autobahn während der An- und Abfahrt sowie aller Messungen in Bonn und im Bad Godesberger Tunnel zeigt das gleiche Bild: Die Größenverteilung der gemessenen Partikel entspricht der bekannten Größenverteilung der Emissionen von Diesel-Motoren (vgl. [Kittelson et al., 2004]).

Für die Messfahrt vom 28.06.2012 wurde die relative Partikelgrößenverteilung während der gesamten Fahrt in Abbildung 44 dargestellt. Es zeigt sich, dass nicht nur in der Stadt und im Tunnel, sondern auch auf den Autobahnen eine sehr ähnliche Partikelgrößenverteilung gefunden wird. Der GPS-Track der Messfahrt ist in Abbildung 45 dargestellt. Die gesamte Messfahrt führte durch dichten Straßenverkehr. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass hier durchgehend der Straßenverkehr als dominierende Emissionsquelle gefunden wurde.

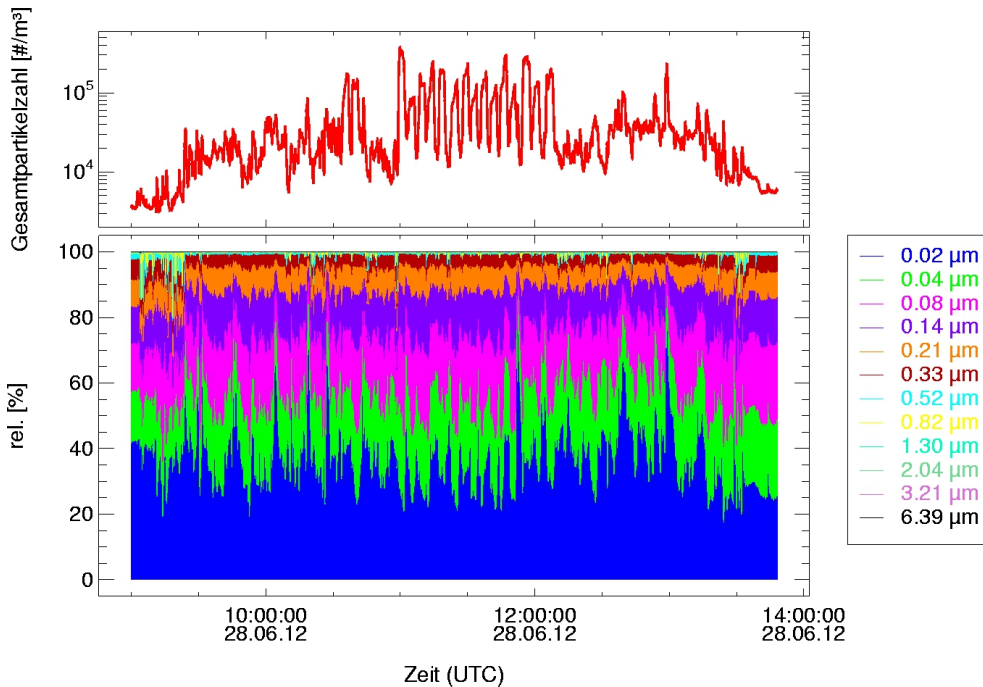


Abbildung 44: Oben: Gesamtpartikelanzahl während der Messfahrt vom 28.06.2012 mit An- und Abfahrt zum Messgebiet über die Autobahn. Unten: Relative Partikelgrößenverteilung für die gesamte Messfahrt vom 28.06.2012.



Abbildung 45: GPS-Track der Messfahrt vom 28.06.2012: Der Bereich des Bad Godesberger Tunnels ist in rot markiert. Die Messfahrt führte fast ausschließlich über Autobahnen oder durch städtisches Gebiet.

Ein anderes Bild zeigt die Betrachtung einer Messfahrt aus den Niederlanden. Hier wurden neben städtischen Gebieten auch ländliche Hintergrundgebiete mit geringer Verkehrsbelastung durchfahren. Zur Einordnung der Ergebnisse der Messungen aus Bonn ist in Abbildung 46 eine

Übersicht eines Messtages aus der PEGASOS-Messkampagne in den Niederlanden dargestellt (siehe hierzu auch Abschnitt 4.3).

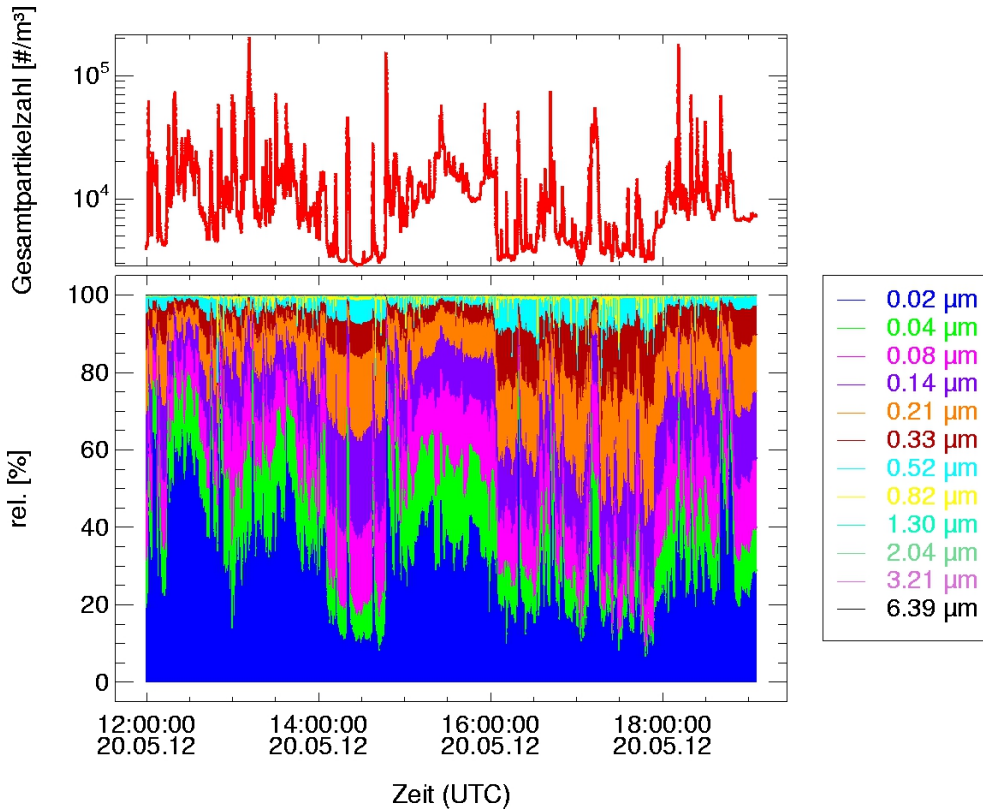


Abbildung 46: Oben: Gesamtpartikelanzahl der Messungen aus den Niederlanden. Unten: Relative Häufigkeitsverteilung der Partikelmessungen aus den Niederlanden. In der Zeit von 14:00 bis 14:45 Uhr wurde „saubere“ Luft direkt an der Nordsee-Küste gemessen, zwischen 16:00 und 17:50 Uhr wurden Messungen im ländlichen Hintergrundgebiet weit entfernt von relevanten Emissionsquellen durchgeführt.

Bei den Messungen in den Niederlanden wurden auch Hintergrund-Bereiche mit geringer Verkehrsbelastung (z.B. von 14:00 bis 14:45 Uhr an der Küste und von 16:00 bis 17:50 Uhr im ländlichen Hintergrund) vermessen. Hier zeigt die relative Partikelgrößenverteilung eine deutliche Verschiebung hin zu den Partikelgrößen oberhalb von 140 nm. In den Hintergrund-Gebieten ist der Straßenverkehr nicht die Haupt-Partikelquelle. Eine detaillierte Auswertung der Partikelmessungen aus den Niederlanden findet sich in Abschnitt 4.3.

#### 5.1.2.3 Filterprobensammlung zur Bestimmung der spezifischen Partikelzusammensetzung

Neben den hochaufgelösten Partikelmessungen, bei denen die Gesamtzahl der Partikel sowie die Größenverteilung der Partikel mit Sekundenauflösung gemessen werden, wurden während der Tunnelmessungen auch Partikelpollen auf Quarzfiltern gesammelt. Die Filterproben wurden jeweils vor Beginn der ersten Tunneldurchfahrt gestartet und nach der letzten Durchfahrt wieder gestoppt.

Die Abschnitte vom Hin- und Rückweg zu den Messorten sind bei den Filterproben ausgespart worden.

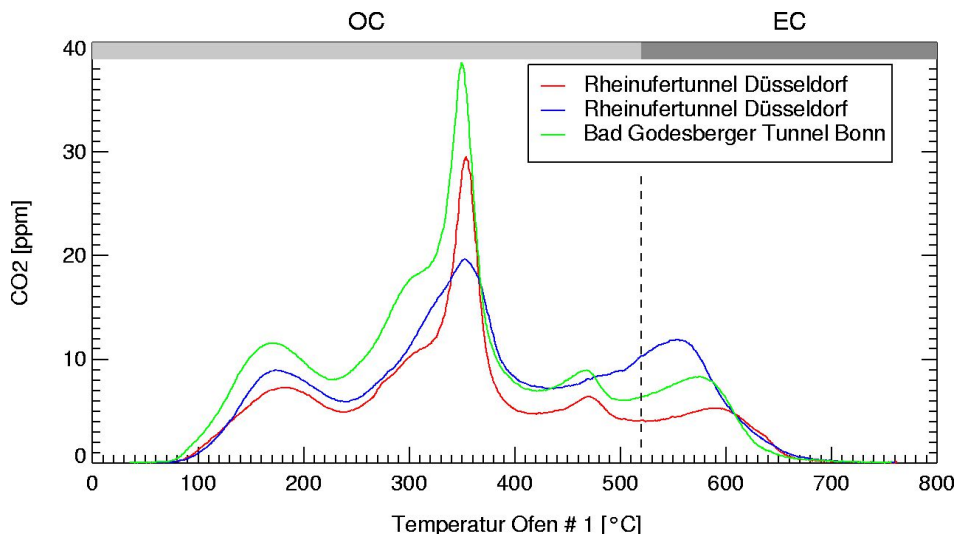


Abbildung 47: Übersicht der EC/OC-Analysen für die Messungen aus dem Rheinfurttunnel in Düsseldorf vom 21.06.2012 (rot) und vom 26.06.2012 (blau) sowie dem Bad Godesberger Tunnel in Bonn vom 28.06.2012 (grün). Die hier dargestellten Signale sind nicht bezüglich der Sammelzeiten der Filterproben normiert.

Die in Abbildung 47 dargestellten Thermogramme der EC/OC-Analysen für die Tunnelmessungen aus dem Düsseldorfer Rheinfurttunnel sowie aus dem Bad Godesberger Tunnel in Bonn zeigen jeweils einen sehr ähnlichen Signalverlauf. Die Signale sind nicht bezüglich der Sammelzeiten der Filterproben normiert. Ein Vergleich der Signalverläufe zeigt aber für alle Messungen die gleichen Strukturen mit einem sehr ähnlichen Peak-Muster.

Tunnel	Gesamtkohlenstoffkonzentration [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	OC [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	EC [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	OC-Anteil [%]
Rheinfurttunnel 21.06.2012	90.2	72.2	18.0	80
Rheinfurttunnel 26.06.2012	38.0	24.0	14.0	63
Bad Godesberger Tunnel 28.06.2012	56.6	45.7	10.9	81

Tabelle 10 Übersicht der EC/OC-Analysen für die Tunnelmessungen.

Die Übersicht der EC/OC-Resultate in Tabelle 10 zeigt für alle Messungen einen hohen OC-Anteil an der Gesamtmasse auf den Filterproben. Ein Grund für diese hohen OC-Anteile könnte die immer weiter voranschreitende Ausrüstung von Diesel-Fahrzeugen mit Partikel-Filtern sein<sup>16</sup>. Wie in Abschnitt 5.3 näher erläutert, führt der Einsatz eines Diesel-Partikel-Filters dazu, dass die elementaren Rußkerne (= EC) aus dem Dieselruß herausgefiltert werden. Das organische Coating der

<sup>16</sup> Kurz vor der flächendeckenden Einführung von Diesel-Partikel-Filtern lag der OC-Anteil am Dieselruß bei Neufahrzeugen eher im Bereich von 20 bis 40% [private Mitteilung: Dr. D. Klemp, Dr. F. Rohrer].



Partikel (= OC) kann aber weiterhin emittiert werden. Als weitere Quellen für organische Partikel-Emissionen würden auch Heizungen in Betracht kommen. Die hier vorgestellten Messungen wurden jedoch im Juni bei sommerlichen Temperaturen durchgeführt. Außerdem wurden die Messungen im Tunnel direkt im Straßenverkehr durchgeführt, so dass hier kein signifikanter Beitrag aus anderen Quellen zu erwarten ist.

#### 5.1.2.4 Untersuchung VOC-Emissionen aus dem Straßenverkehr mittels Kanister-Messungen

Die Kanister-Proben für die GC-MS Messungen wurden jeweils während der Tunnelpassagen gesammelt. Teilweise waren die Sammelzeiten länger als eine einzelne Passage. Dann wurde die Sammlung bis zur nächsten Passage unterbrochen, so dass die Proben nur im Tunnel gesammelt wurden. Die Analyse der Proben erfolgte dann wie in Abschnitt 3.2.5 beschrieben. Im Anhang findet sich eine Liste aller ausgewerteten Kohlenwasserstoffe (Tabelle A.1).

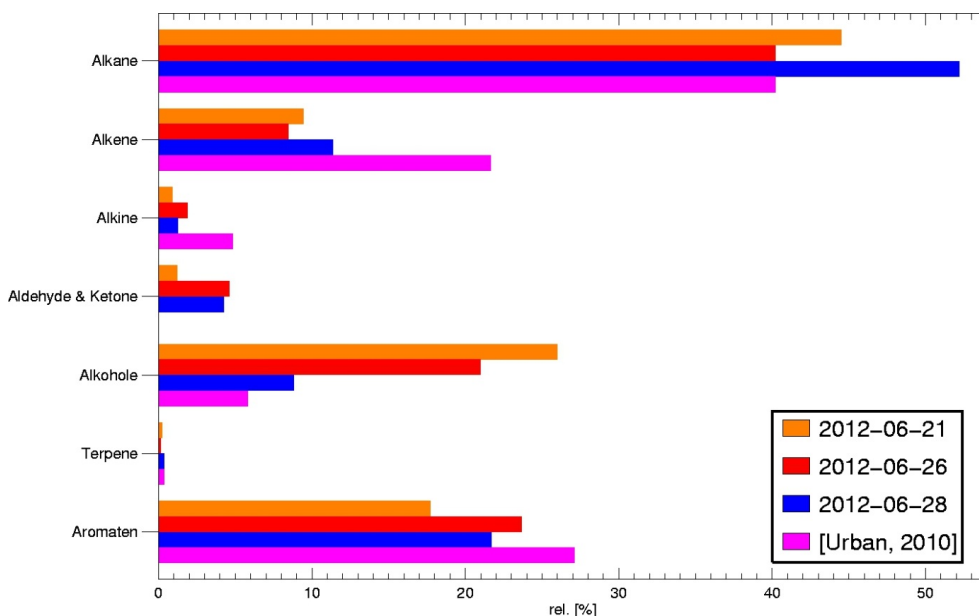


Abbildung 48: Übersicht der Kohlenwasserstoff-Messungen, zur besseren Übersichtlichkeit sind die relativen Anteile zu Gruppen zusammengefasst und Resultaten aus dem Jahr 2008 [Urban, 2010] gegenübergestellt.

Die Übersichtsdarstellung der Kohlenwasserstoffmessungen in Abbildung 48 zeigt, dass der Anteil der Alkane bei allen Messungen sehr ähnlich ist. Die Messung aus dem Jahr 2008 [Urban, 2010] zeigen deutlich erhöhte Alken-Konzentrationen und deutlich geringere Alkohol-Konzentrationen als die aktuellen Messungen. Dieser Effekt zeigte sich nicht nur beim Düsseldorfer Rheinfurttunnel, sondern auch beim Bad Godesberger Tunnel. Dies deutet darauf hin, dass die gestiegenen Alkohol-Anteile nicht auf individuelle Effekte in einem der Tunnel zurückzuführen sind, sondern dass es sich dabei um eine Änderung im Emissionsmuster aus dem Straßenverkehr handelt. Ein naheliegender Grund für die Erhöhung der Ethanol-Emissionen ist die Einführung des erhöhten Bio-Anteils in den Kraftstoffen. So wird im heute erhältlichen Super-Benzin E10 ein 10%iger Bio-Ethanol-Anteil beigemischt.



#### 5.1.2.4.1 Luftchemische Konsequenzen veränderter VOC-Emissionsprofile

Die Kohlenwasserstoffmessungen zeigen gegenüber älteren Messungen (z.B. [Schmitz *et al.*, 1999]) einen erhöhten Anteil an Ethanol und anderen oxigenierten Substanzen (Alkohole, Aldehyde & Ketone, Formaldehyd...). Der Einfluss dieser Änderungen für die Luftchemie soll im Folgenden anhand des Ozonbildungspotentials ( $P(O_3)$ ) untersucht werden.

Für die im Folgenden dargestellten Box-Modell-Rechnungen wurde die Version 3.2 des Master Chemical Mechanism [Jenkin *et al.*, 2003] analog zum in Abschnitt 4.4.6 beschriebenen Prozedere verwendet. Als Grundlage für die folgenden Box-Modellrechnungen wurde das gemittelte VOC-Profil aus den Messungen im Bad Godesberger Tunnel benutzt ( $R_0 = 21 \text{ s}^{-1}$ ) und wie in Abschnitt 4.4.6 beschrieben, mit der Laufvariablen  $b$  zwischen 1 und  $50 \text{ s}^{-1}$  variiert. Für die Stickoxide wurde analog der Mittelwert der Tunnelmessungen verwendet und mit der Laufvariablen  $a$  zwischen 1 und 800 ppb variiert. Die CO-Konzentration wurde mit der Laufvariablen  $b$  nach ( $CO = 100\text{ppb} + (400\text{ppb} \cdot b)$ ) variiert. Um die Änderungen in  $P(O_3)$  zu untersuchen, wurden dann die Anteile der oxigenierten Substanzen an den „Basis-Werten“, wie in Tabelle 11 dargestellt, variiert.

Tabelle 11: Übersicht der Basisparameter für die Berechnung der EKMA-Plots für unterschiedliche Anteile an oxigenierten VOCs

Szenario	Gesamtreaktivität [ $\text{s}^{-1}$ ]	Oxigenierte Substanzen [ $\text{s}^{-1}$ ]	NO [ppb]	NO <sub>2</sub> [ppb]	CO [ppb]	Ozon [ppb]
<b>NORM (0% Oxi)</b>	21	0	300	110	500	60
<b>10% Oxi</b>	21	2.1	300	110	500	60
<b>Messung</b>	21	4.1	300	110	500	60
<b>30% Oxi</b>	21	6.3	300	110	500	60
<b>40% Oxi</b>	21	8.4	300	110	500	60
<b>100% Oxi</b>	21	21	300	110	500	60

Für den Referenz-Fall (NORM) wurden sämtliche oxigenierten Substanzen auf eine Konzentration von Null gesetzt. Dabei wurde die Gesamtreaktivität durch eine Erhöhung der Anteile der reinen Kohlenwasserstoffe konstant gehalten. Für die Modellrechnungen wurden dann die Anteile der oxigenierten Substanzen schrittweise bis auf 100% erhöht, ohne dabei die Gesamtreaktivität zu ändern. Die EKMA-Plots wurden wie in Abschnitt 4.4.6 beschrieben erstellt. Eine Übersicht des Ozonbildungspotentials für den „NORM“-Fall ist in Abbildung 49 dargestellt. Zur Einordnung sind die Mittelwerte der Messungen aus den Niederlanden (siehe Abschnitt 4.4.6), der Mittelwert aus den Messungen im Tunnel als exemplarisches Beispiel für einen reinen „Verkehrsmix“ und eine Messung aus dem städtischen Hintergrund in Düsseldorf aus dem Jahr 2008 [Urban, 2010] dargestellt.

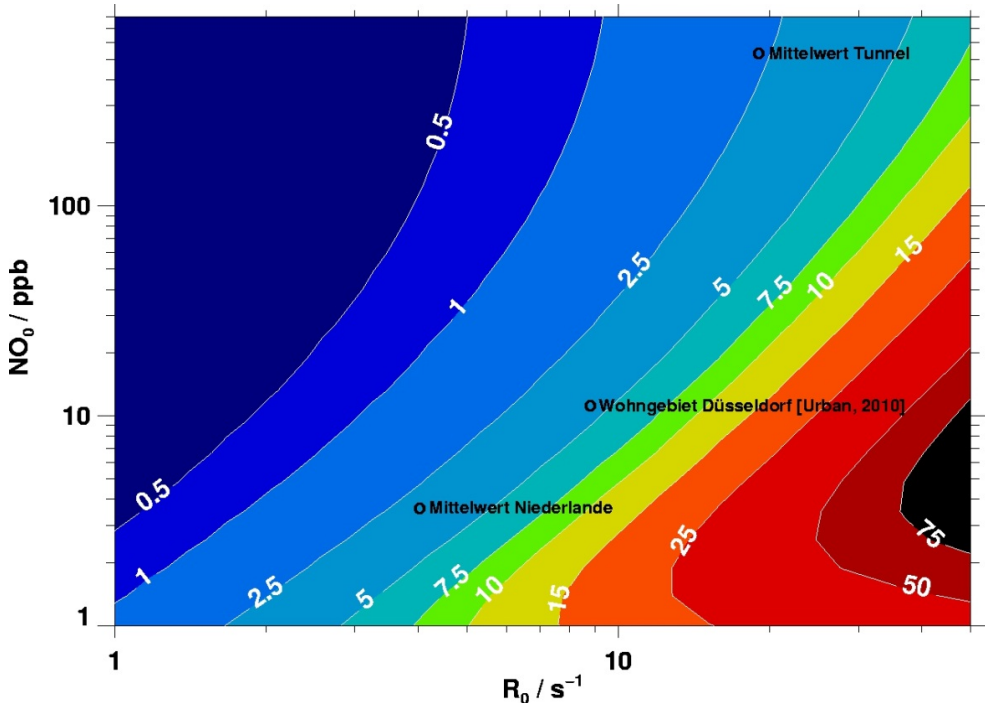


Abbildung 49: EKMA-Plot der Ozonproduktion  $P(O_3)$  (farblich codiert in  $[ppb/h]$ ) für den „NORM“-Fall, zur Einordnung sind die Mittelwerte aus den Messungen in den Niederlanden (siehe Abschnitt 4.4.6), der Mittelwert aus den Messungen im Tunnel und als Vergleich eine Messung aus dem städtischen Hintergrund in Düsseldorf aus dem Jahr 2008 [Urban, 2010] dargestellt. Die Berechnungen wurden für Düsseldorf, 21.06. mittags, „clear sky“ durchgeführt. Der Messpunkt „Mittelwert Tunnel“ ist hier als obere Grenze für Bereiche mit sehr hoher Verkehrsbelastung eingetragen.

In Abbildung 50 werden die Änderungen im Ozonbildungspotential gegenüber dem „NORM“-Fall für den Anteil der oxigenierten Substanzen, wie er bei den Tunnelmessungen gefunden wurde, dargestellt. Aufgetragen wurde hier die relative Änderung des Ozonbildungspotentials  $\Delta P(O_3)^{var}$  bei der Variation der Anteile der oxigenierten Substanzen:

$$\Delta P(O_3)^{var} = \frac{P(O_3)^{var} - P(O_3)^{NORM}}{P(O_3)^{NORM}}$$

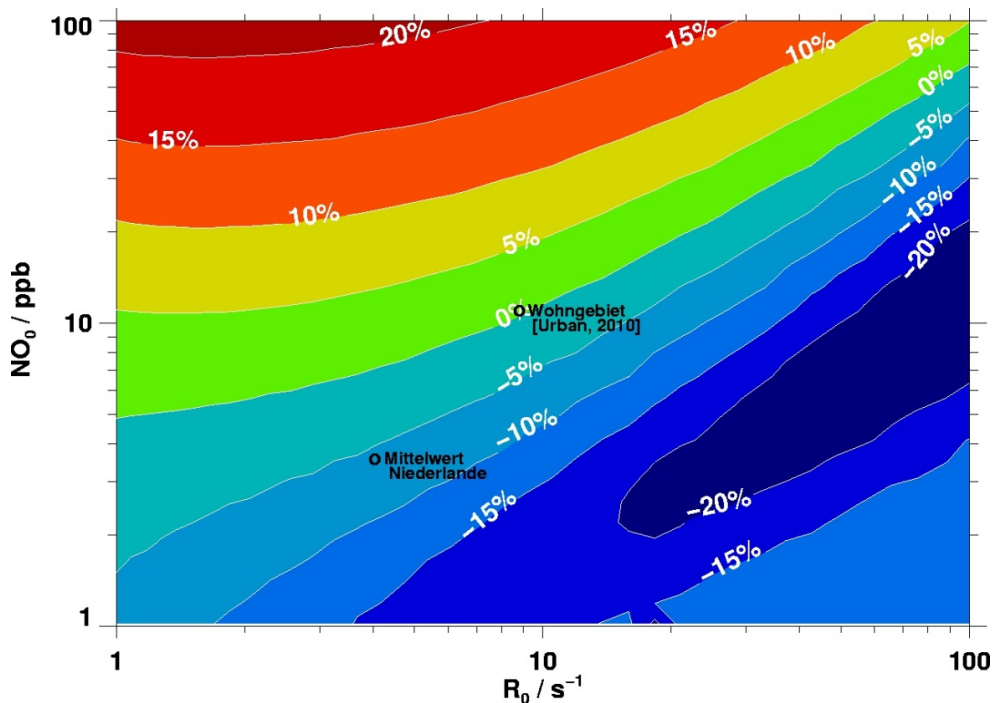


Abbildung 50: Übersicht der relativen Änderung des Ozonbildungspotentials  $\Delta P(O_3)^{var}$  eines Mixes mit einem 20%igem Anteil der oxigenierten Substanzen an der Gesamtreaktivität gegenüber einem Mix ohne oxigenierte Substanzen (siehe Abbildung 49).

In Abbildung 50 sind die Änderungen im Ozonbildungspotential der unterschiedlichen Mixe gegenüber dem Basis-Mix ohne oxigenierte Substanzen aufgetragen. Zum Vergleich sind die Bereiche des städtischen Hintergrundes (Wohngebiet, [Urban, 2010]) und des ländlichen Hintergrundes eingetragen. Für die städtischen Hintergrundgebiete zeigt sich keine signifikante Änderung im Ozonbildungspotential zwischen den aktuell gefundenen Konzentrationen der oxigenierten Substanzen und dem Referenzfall ohne oxigenierte Substanzen. Auch für die Hintergrund-Gebiete, wie sie in den Niederlanden gefunden werden, ist die Reduktion um 5% noch gering. Insgesamt fällt die Abnahme des Ozonbildungspotentials bei den biogen-dominierten Bereichen mit NO-Konzentrationen im Bereich zwischen 2 und 5 ppb NO und hohen Reaktivitäten von 10 bis 20  $s^{-1}$  auch in Bezug auf die Absolut-Werte besonders deutlich aus (vgl. Abbildung 49), da hier ein Bereich mit hohem Ozonbildungspotential betroffen ist.

Analog zu den Änderungen im Ozonbildungspotential können die Einflüsse der geänderten Anteile der oxigenierten Substanzen auch anhand der relativen Änderungen der OH-Konzentration betrachtet werden.

$$\Delta[OH]^{var} = \frac{[OH]^{var} - [OH]^{NORM}}{[OH]^{NORM}}$$

Eine Übersicht ist in Abbildung 51 dargestellt.

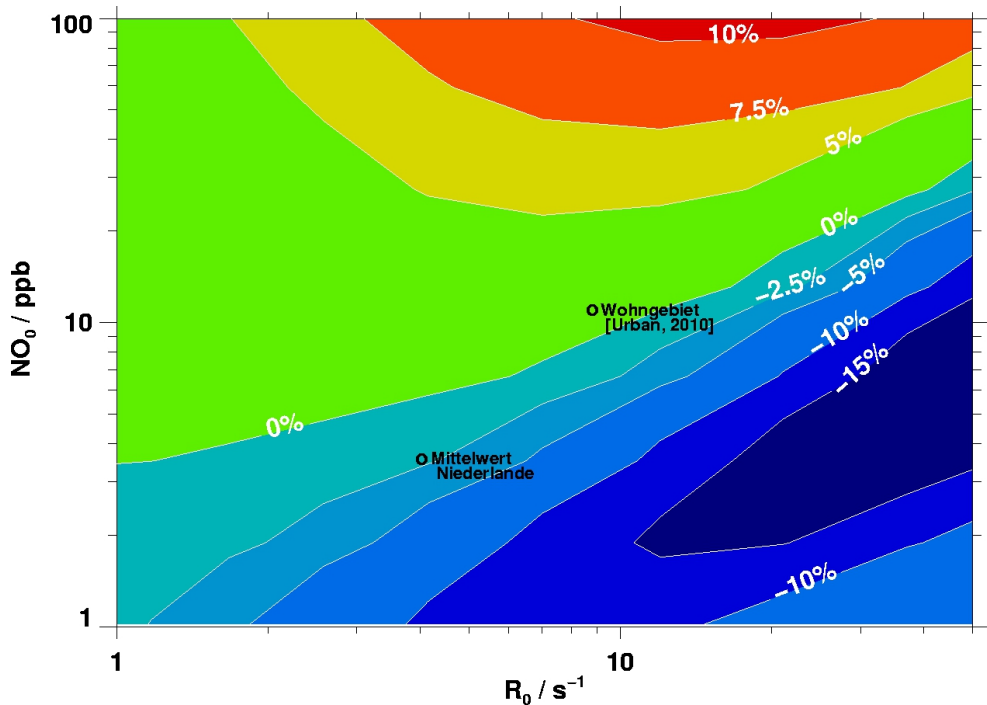


Abbildung 51: Übersicht der Änderungen in den OH-Konzentrationen  $\Delta[\text{OH}]^{\text{var}}$  der aktuellen Messungen gegenüber einem Mix ohne oxigenierte Substanzen.

Anhand der Übersicht in Abbildung 51 ist klar erkennbar, dass die Änderungen in den OH-Konzentrationen dem gleichen Trend folgen wie auch schon die Änderungen in der Ozonproduktion. Analog zu den Änderungen in der Ozonproduktionsrate sind beim OH in den städtischen Bereichen nur geringe Änderungen zu beobachten. In Hintergrund-Gebieten zeigt sich, wie schon bei  $\text{P}(\text{O}_3)$  beobachtet, eine Reduktion der OH-Konzentration und in der Folge eine Verringerung des Spurenstoff-Abbaus in den Hintergrund-Gebieten. Hier wird also der Spurenstoff-Abbau durch die verringerte OH-Konzentration genau in den Bereichen gehemmt, in denen der Großteil der Abbauprozesse abläuft.

Da bei der atmosphärischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen durchschnittlich bei der Umsetzung eines Kohlenwasserstoff-Moleküls mit einem OH-Molekül zwei Ozon-Moleküle gebildet werden, ist die relative Änderung der OH-Konzentration nur halb so groß wie die relative Änderung im  $\text{P}(\text{O}_3)$ .

Zur Abschätzung, wie sich weitere Änderungen in den Anteilen der oxigenierten Substanzen auswirken können, ist der Trend in der Ozonproduktion in Abbildung 52 dargestellt.

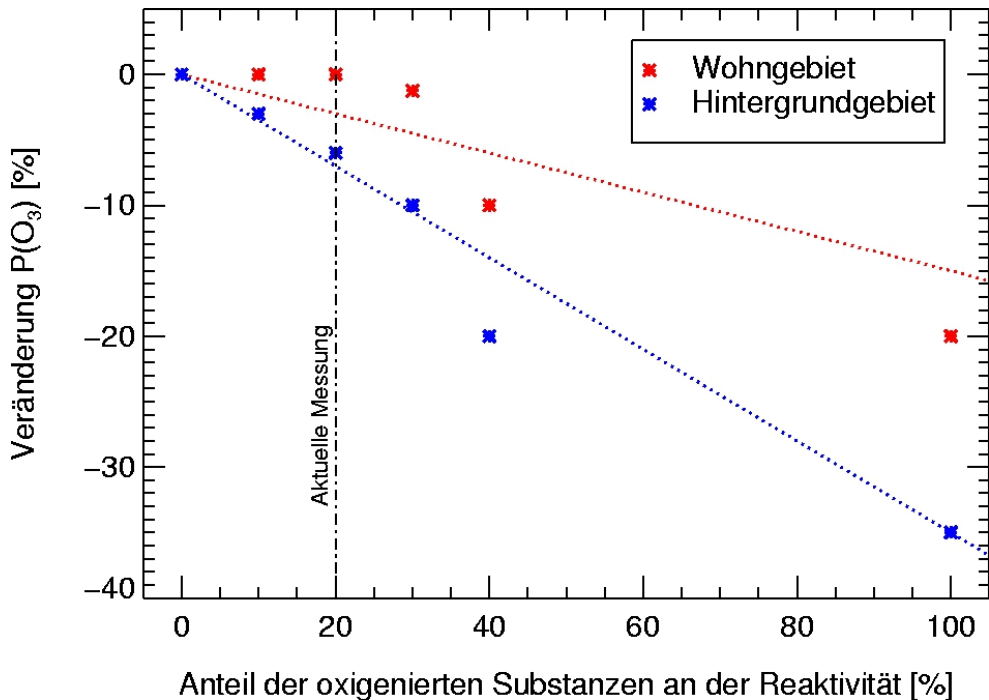


Abbildung 52: Veränderung des Ozonbildungspotentials  $P(O_3)$  bei einer Variation des Anteils oxigener Substanzen an der Gesamtreaktivität. Betrachtet werden hier die in Abbildung 50 markierten Bereiche: Wohngebiet (städtischer Hintergrund Düsseldorf) und Hintergrundgebiet (Mittelwert der Messungen aus den Niederlanden). In den aktuellen Messungen liegt der Anteil der oxigenierten Substanzen bei 20%.

Die in Abbildung 52 dargestellte Variation des Anteils der oxigenierten Substanzen zeigt eine deutliche Reduktion des Ozonbildungspotentials. Die Konsequenzen der erhöhten Anteile oxigener Substanzen müssen hier nach städtischen und ländlichen Bereichen unterschieden werden. In städtischen Gebieten sind bis zu einem Anteil der oxigenierten Substanzen von 40% nur geringe Änderungen zu beobachten. Für den ländlichen Hintergrund zeigt sich aber schon bei geringeren Anteilen der oxigenierten Substanzen eine deutliche Reduktion des Ozonbildungspotentials und damit auch eine Reduktion des luftchemischen Spurenstoff-Umsatzes. Die Folgen des verringerten Schadstoff-Abbaus sind dann längere Lebensdauern der Schadstoffe und eine weitere Ausbreitung in die Hintergrund-Gebiete.

#### 5.1.2.5 Bestimmung der Quellanteile für die VOC-Emissionen mittels CMB-Analyse

Anhand der im Tunnel gefundenen Konzentrationsmuster können die Anteile der verschiedenen VOC-Quellen ermittelt werden. Bei bekannter Quellzusammensetzung lässt sich der Anteil der verschiedenen Quellen mit Hilfe der **C**hemical **M**ass **B**alance Analyse (CMB-Analyse) bestimmen [Friedlander, 1973]. Die Messungen aus dem Rheinufertunnel in Düsseldorf und dem Bad Godesberger Tunnel in Bonn ermöglichen die Bestimmung eines mittleren VOC-Emissionsmusters für den „städtischen Straßenverkehr“.

#### 5.1.2.5.1 Grundlagen der CMB-Analyse

Bei der CMB-Analyse wird eine lineare Anpassung der Anteile der verschiedenen Quellen durchgeführt. Dazu ist es notwendig, dass alle Quellen (sources) als unabhängig betrachtet werden können, und dass angenommen werden kann, dass sich die Massenemissionen aller Quellen am Messort (receptor) addieren. Im Handbuch zur aktuellen Version des Modells EPA-CMB 8.2 ist das Verfahren zur Bestimmung der Anteile der verschiedenen Quellen in 5 Schritte aufgeteilt [Coulter, 2004]:

1. Identifikation der verschiedenen Quellen
2. Auswahl der für die Analyse verwendeten Spezies
3. Bestimmung der Quellzusammensetzung der untersuchten Spezies
4. Bestimmung der Unsicherheiten (für source und receptor)
5. Lösen der Gleichungen

Für die Analyse von VOCs wurden von [Watson *et al.*, 2001] weitere Voraussetzungen zur erfolgreichen Analyse zusammengestellt. So ist es für die Analyse notwendig, dass die Quellzusammensetzung während der Messungen nicht variiert und dass die Quellen voneinander unabhängig sind. Außerdem muss sichergestellt sein, dass sich die Massen der emittierten Spezies addieren. Es dürfen also weder photochemischer Abbau noch Reaktionen der Spezies untereinander bei den Messungen eine Rolle spielen. Die Messunsicherheiten der verwendeten Geräte müssen normalverteilt und unkorreliert sein.

Um bei der CMB-Analyse eine analytisch eindeutige Lösung zu erhalten, ist es notwendig, dass die Zahl der untersuchten Spezies größer ist als die Zahl der Quellen und es müssen alle relevanten Quellen bekannt sein.

Für die Konzentrationen im Tunnel sind allein die Verkehrsemissionen relevant. Es gibt keine weiteren starken Emissionsquellen im Tunnel. Photochemische oder andere luftchemische Reaktionen können wegen der fehlenden Sonneneinstrahlung und den hohen Konzentrationen im Tunnel vernachlässigt werden. Die für eine erfolgreiche CMB-Analyse notwendigen Voraussetzungen sind also bei den Tunnelmessungen in besonderer Weise gegeben.

Im Rahmen der VOC-Auswertung wurde für die Messwerte ein Fehler von 6% angegeben. Für eine sichere Durchführung der CMB-Analyse wurde eine vergrößerte Messunsicherheit von 10% des Messwertes angenommen<sup>17</sup>.

#### 5.1.2.5.2 Quellprofile

Da die CMB-Analyse hier nur für die Tunnelmessungen durchgeführt werden sollte, kamen auch nur die direkten Verkehrsemissionen als relevante Quellen in Frage. Der in Abbildung 37 dargestellte Verlauf der CO<sub>2</sub>-Konzentration zeigt einen sehr deutlichen Konzentrationsanstieg im Tunnel. Der CO<sub>2</sub>-

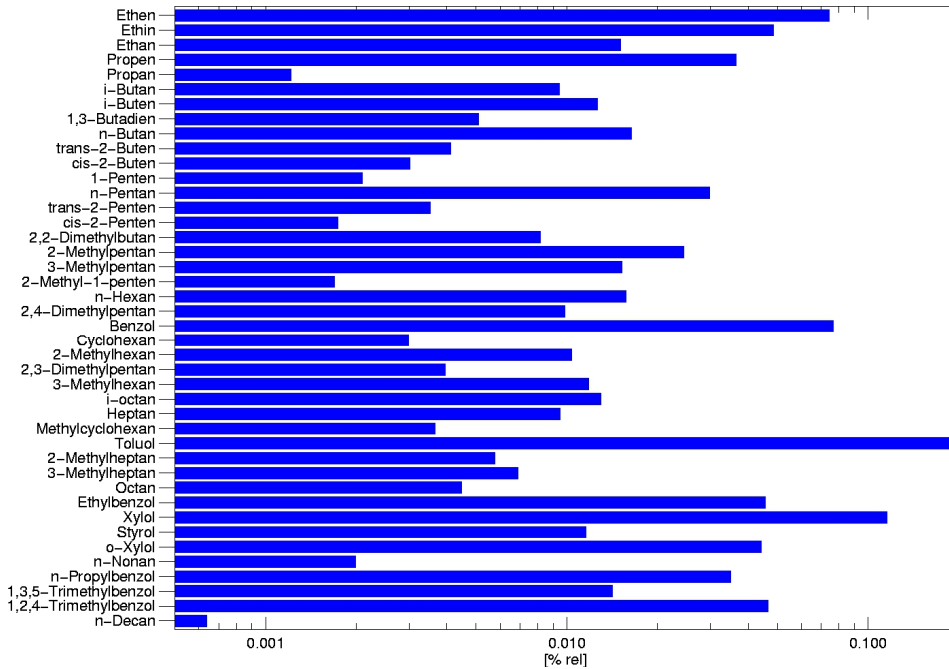
<sup>17</sup> Da die für die CMB-Analyse verwendeten Source Profile bereits vor einigen Jahren aufgenommen wurden, und da leichte Änderungen im Emissionsverhalten der aktuellen Fahrzeuge nicht ausgeschlossen werden können, wurde eine erhöhte Messunsicherheit zum Ausgleich dieser Faktoren angenommen. Auf die Erstellung eines neuen Quellprofils für dieselbetriebene PKW anhand der in Abschnitt 5.2 durchgeführten Untersuchungen wurde verzichtet, da die Vermessung eines einzelnen Fahrzeugs nicht als repräsentativ angesehen werden kann. Die für die CMB-Analyse verwendeten Profile aus [Klemp *et al.*, 2012] basieren auf den gemittelten Werten verschiedener Fahrzeuge.

Anstieg wird durch den Verkehr verursacht und folglich lässt sich auch für die Kohlenwasserstoffe ein ähnlicher Konzentrationsverlauf erwarten.

Als für den verkehrsdominierten Bereich relevante Quellprofile wurden daher die Emissionen von benzinbetriebenen PKW sowohl im betriebswarmen (Abbildung 54) wie auch im kalten Zustand (Abbildung 53) und die VOC-Emissionen von dieselbetriebenen PKW im kalten Zustand (Abbildung 55) für die CMB-Analyse verwendet. Zur Definition der verschiedenen Betriebszustände siehe Abschnitt 5.2.

Neben den oben genannten Gruppen sind weitere im Verkehr relevante Emittenten die betriebswarmen Diesel-PKW, sowie der dieselbetriebene Schwerverkehr (LKW und Busse). Im betriebswarmen Zustand sind die VOC-Emissionen von Diesel-PKW (siehe z.B. [Klemp *et al.*, 2012]) sehr gering und wurden daher vernachlässigt. Für den Schwerverkehr stand kein Quellprofil zur Verfügung, das den aktuellen Stand der Technik widerspiegelt. Außerdem wurde der Anteil des Schwerverkehrs am Gesamt-Verkehrsaufkommen in den innerstädtischen Tunneln als so gering angenommen, dass die zugehörige Quellstärke vernachlässigt werden kann.

Für die CMB-Analyse wurden die Konzentrationen der Quellprofile in relative Konzentrationen umgerechnet. Außerdem wurden nur diejenigen Substanzen für die Analyse verwendet, die in allen Quellprofilen enthalten waren. In den Quellprofilen sind die Emissionen von oxigenierten Substanzen wie z.B. Ethanol nicht enthalten. Diese Substanzen wurden daher bei der CMB-Analyse ausgeklammert. Hier wären neuere Messungen für die Erstellung von Quellprofilen mit oxigenierten Substanzen wünschenswert.



**Abbildung 53: Quellprofil für benzinbetriebene PKW in der Kaltstartphase (logarithmische Skalierung).** Alle Quellprofile stammen aus [Klemp et al., 2012]. Da m-Xylol und p-Xylol mit dem verwendeten GCMS-System messtechnisch nicht aufgelöst werden können, wurden die beiden Isomere im Folgenden als Xylol zusammengefasst.



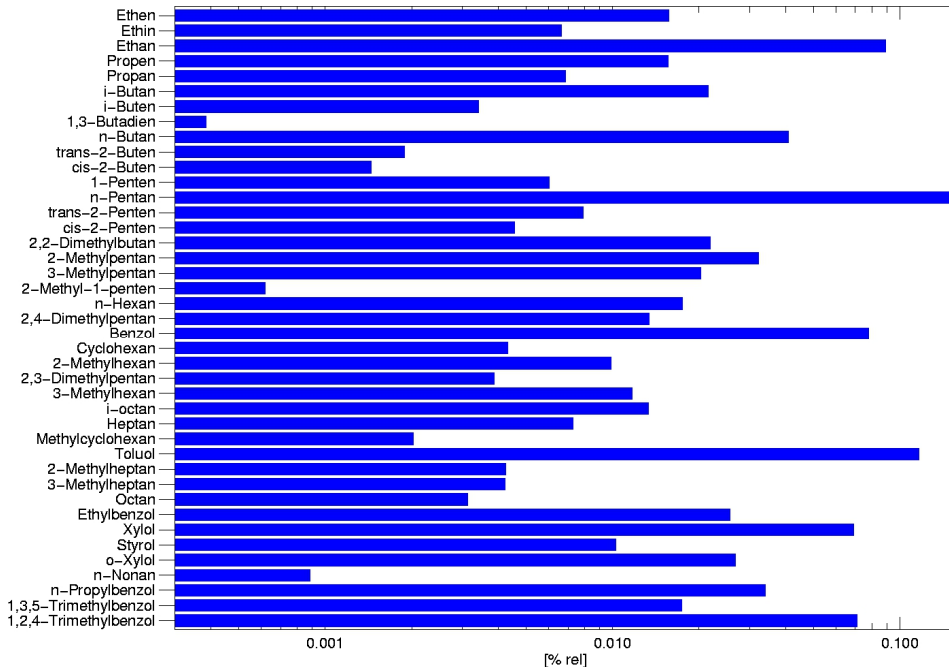


Abbildung 54: Quellprofil für benzinbetriebene PKW im betriebswarmen Zustand nach [Klemp et al., 2012] (logarithmische Skalierung).

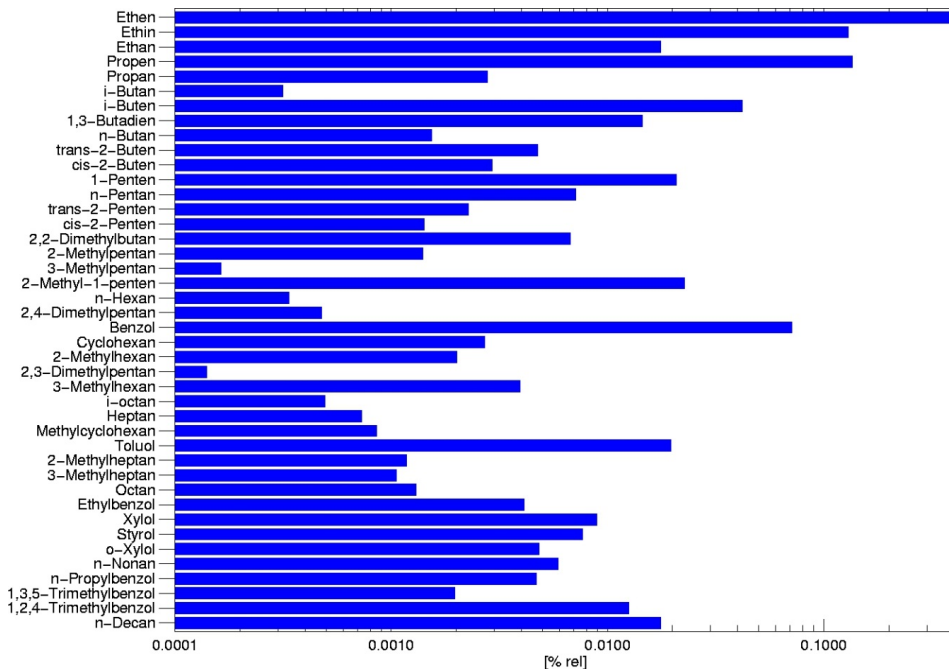


Abbildung 55: Quellprofil für dieselbetriebene PKW in der Kaltstartphase nach [Klemp et al., 2012] (logarithmische Skalierung).

5.1.2.5.3 Außenluft-Messungen

Im Rahmen der Messungen im Rheinfahrtunnel und im Bad Godesberger Tunnel wurden insgesamt 23 VOC-Proben an drei Messtagen gesammelt. Es wurden für jeden Messtag die Tagesmittelwerte gebildet und daraus die relativen Massenanteile berechnet.

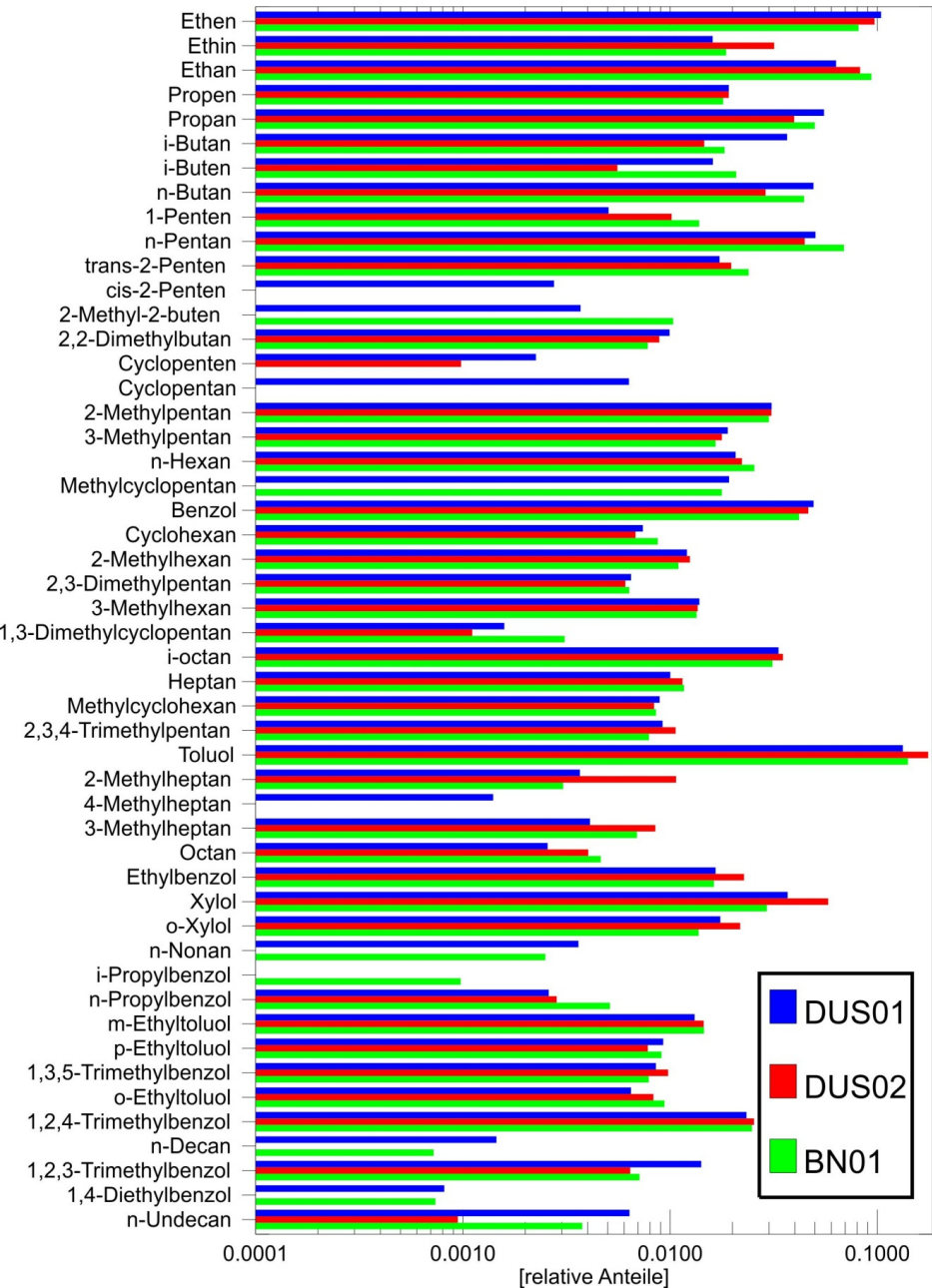


Abbildung 56: Tagesmittelwerte der Außenluftprofile (logarithmische Skalierung) für die drei analysierten Messtage aus Düsseldorf (DUS01, 21.06.2012; DUS02, 26.06.2012) und Bonn (BN01, 28.06.2012).

#### 5.1.2.5.4 Resultate der CMB-Analysen

Im Folgenden sollen hier die Resultate der für die einzelnen Messtage durchgeführten CMB-Analysen vorgestellt werden:

Tabelle 12: Resultate der CMB-Analyse

	Anteil der mittels CMB-Analyse erklärten Masse [%]	Korrelations- koeffizient $R^2$	Anteil Kaltstart Benzin	Anteil Warmstart Benzin	Anteil Kaltstart Diesel
DUS01	98.6	0.75	<b>0.43</b> $\pm$ 0.06	<b>0.57</b> $\pm$ 0.04	<b>-0.02</b> $\pm$ 0.02
DUS02	103.7	0.76	<b>0.74</b> $\pm$ 0.07	<b>0.33</b> $\pm$ 0.04	<b>-0.03</b> $\pm$ 0.02
BN01	98.1	0.74	<b>0.38</b> $\pm$ 0.06	<b>0.60</b> $\pm$ 0.05	<b>0.01</b> $\pm$ 0.02
Mittelwert	100.1		<b>0.51</b>	<b>0.50</b>	<b>-0.013</b>
[Urban, 2010]	96	0.6	<b>0.802</b>	<b>0.083</b>	<b>0.114</b>

Die Analyse zeigt, dass die im Tunnel gefundenen VOC-Konzentrationen fast ausschließlich von benzinbetriebenen PKW stammen, der Anteil von Diesel-PKW liegt dagegen immer um 0%.

Gegenüber den Messungen aus dem Jahre 2008<sup>18</sup> [Urban, 2010] fällt auf, dass der Anteil der benzinbetriebenen PKW im betriebswarmen Zustand stark zugenommen hat, wogegen der Anteil der dieselbetriebenen PKW im kalten Zustand von 11% auf Null zurückgegangen ist. Ein möglicher Grund für die Reduktion des Anteils der kalten Diesel-PKW könnten tatsächlich verringerte Emissionen aufgrund von verbesserten Katalysatoren sein. Denkbar ist hier aber auch eine Veränderung der Emissionsmuster bei den Diesel-PKW aufgrund der in der Zwischenzeit erfolgten Beimischung von biologisch erzeugten Anteilen bei den Kraftstoffen<sup>19</sup>.

Die aufgegliederte Darstellung der Ergebnisse der CMB-Analysen für die einzelnen Messtage zeigt, dass nicht alle Quellen vollständig richtig erfasst werden. Bei einzelnen Substanzen können erhebliche Unterschiede zwischen den gemessenen und den mittels CMB-Analyse bestimmten Anteilen beobachtet werden. Ein Vergleich mit den Messungen aus dem Jahr 2008 [Urban, 2010] zeigt aber, dass die Unsicherheiten ( $R^2$ ) bei der CMB-Analyse durch die Verwendung von Tagesmittelwerten als Eingangsdaten deutlich verringert werden konnten.

<sup>18</sup> Bei den 2008 durchgeführten Messungen lag der Schwerpunkt der Untersuchungen nicht allein bei den Tunnelmessungen. Daher wurden auch nur wenige Proben im Tunnel gesammelt. Außerdem erlaubte die Sammeltechnik damals keine schnelle Umschaltung der Probensammlung, so dass die Tunnel-Proben auch immer außerhalb des Tunnels gesammelte Anteile beinhalten. Bei den aktuell vorgestellten Messungen wurden die Probenbehälter während einer einzelnen Durchfahrt durch den Rheinfurttunnel gut zur Hälfte gefüllt. Bei der nächsten Fahrt durch den Tunnel erfolgte dann die weitere Füllung bis zum Enddruck. So konnte sichergestellt werden, dass die Proben nur im Tunnel gesammelt wurden.

<sup>19</sup> Die im Rahmen der Untersuchung alternativer Kraftstoffe für Diesel-PKW durchgeführte VOC-Messungen mit dem aktuell an den Tankstellen erhältlichen Dieseldieselkraftstoff zeigten gegenüber den für die CMB-Analyse verwendeten Quellprofilen im Abgas deutlich erhöhte Aldehyd-Konzentrationen.

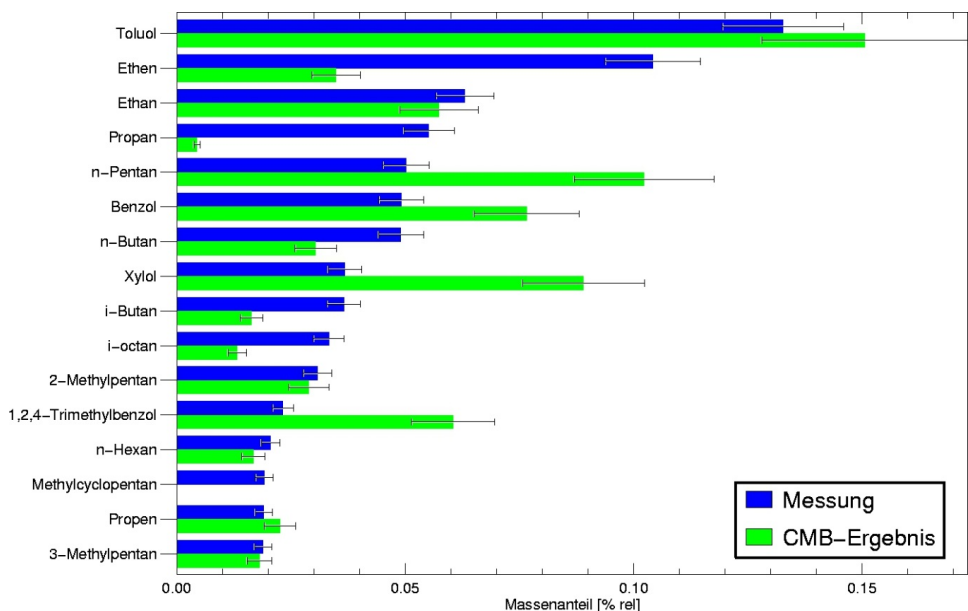


Abbildung 57: Aufgegliederte Darstellung der Resultate der CMB-Analyse für die Messungen im Rheinfurttunnel vom 21.06.2012 (DUS01). Dargestellt sind die 15 Substanzen mit den höchsten gemessenen Konzentrationen. Die Fehlerbalken geben die Unsicherheit der CMB-Anpassung bzw. die angenommene Messunsicherheit von 10% wieder.

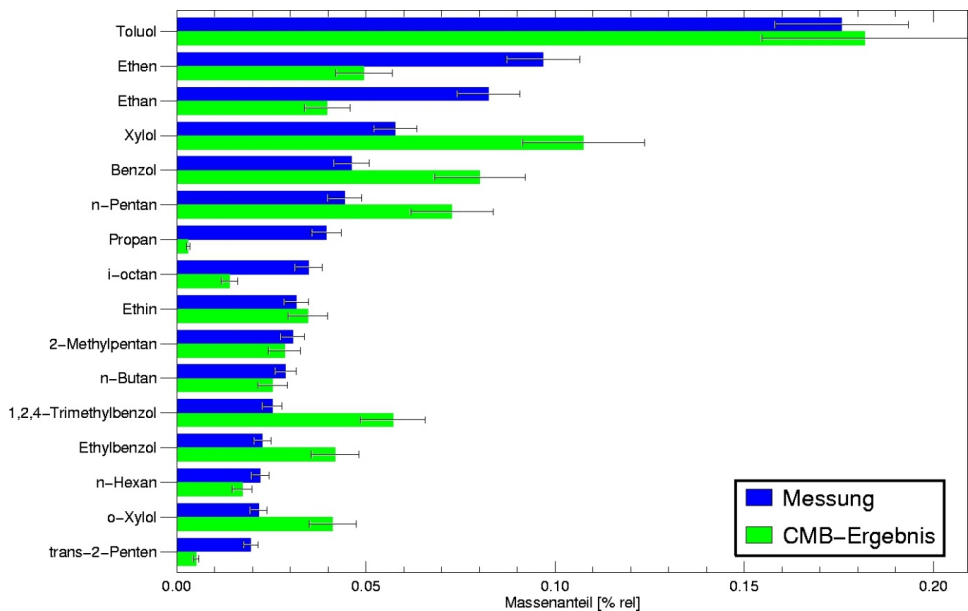
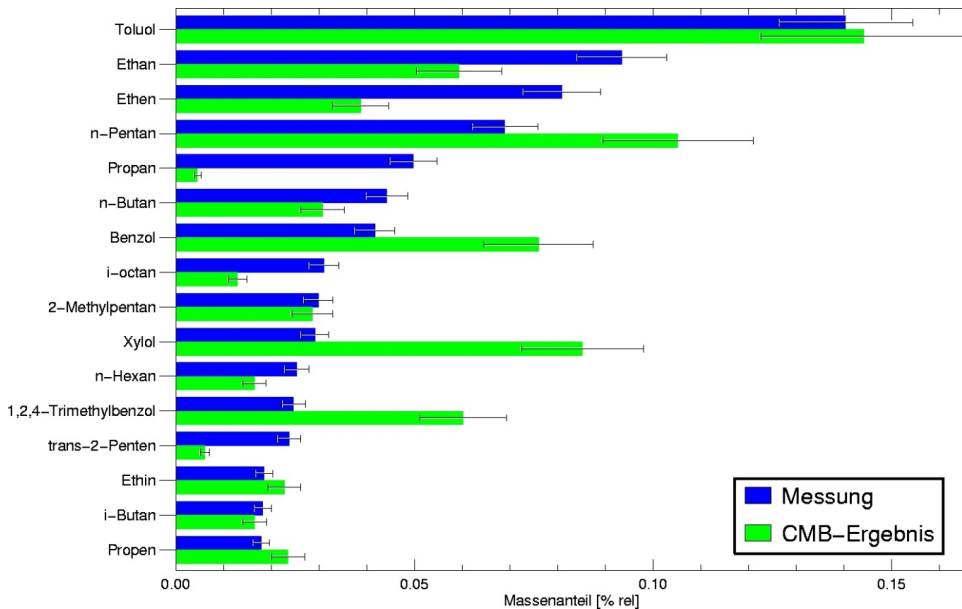


Abbildung 58: Aufgegliederte Darstellung der Resultate der CMB-Analyse für die Messungen im Rheinfurttunnel vom 26.06.2012 (DUS02). Dargestellt sind die 15 Substanzen mit den höchsten gemessenen Konzentrationen. Die Fehlerbalken geben die Unsicherheit der CMB-Anpassung bzw. die angenommene Messunsicherheit von 10% wieder.



**Abbildung 59:** Aufgegliederte Darstellung der Resultate der CMB-Analyse für die Messungen im Bad Godesberger Tunnel in Bonn vom 28.06.2012 (BN01). Dargestellt sind die 15 Substanzen mit den höchsten gemessenen Konzentrationen. Die Fehlerbalken geben die Unsicherheit der CMB-Anpassung bzw. die angenommene Messunsicherheit von 10% wieder.

Die Übersicht der CMB-Resultate für die verschiedenen Messtage zeigt, dass die Aromaten in der Regel überschätzt werden. Dies deutet darauf hin, dass der Anteil der Aromaten in den aktuellen Emissionen gegenüber den verwendeten Source-Profilen abgenommen hat. Beim Ethan zeigt sich dagegen ein umgekehrtes Bild: Hier werden die Konzentrationen in der CMB-Analyse unterschätzt. Ein möglicher Grund könnten hier Änderungen in den verwendeten Katalysatoren bzw. in deren Konversionseffizienz liegen. Die hier beobachteten Abweichungen verdeutlichen umso mehr, dass für zukünftige CMB-Analysen auch aktualisierte Source-Profile unverzichtbar sind.

#### 5.1.2.5.5 Zusammenfassung / Diskussion CMB-Analyse

Bei der CMB-Analyse ist die Kenntnis aller Quellen für ein exaktes Resultat notwendig. Da dies bei realen Messungen in städtischen Gebieten nicht zu erfüllen ist, wird das Ergebnis der Analyse immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sein. Als Kriterien für gute Resultate gelten eine Massenwiederfindungsrate zwischen 80 und 120% und ein  $R^2 > 0.8$  [Coulter, 2004].

Bei den hier vorgestellten Analysen der Tagesmittelwerte liegen die Massenwiederfindungsraten im optimalen Bereich. Die Werte für  $R^2$  zeigen jedoch eine relativ große Unsicherheit der Ergebnisse. Mögliche Gründe für die erhöhten Unsicherheiten können darin liegen, dass der bei den Analysen nicht berücksichtigte Schwerverkehr einen größeren Einfluss hatte, als zuvor angenommen. Außerdem wurde der Anteil regenerativ erzeugter Komponenten im Benzin auf 10% Bio-Ethanol erhöht. Die im Tunnel gefundenen stark erhöhten Ethanol-Werte zeigen hier auch Änderungen gegenüber den Messungen aus 2008 (siehe Abschnitt 5.1.2.4).

Für die VOC-Konzentrationen in städtischen Gebieten konnte so gezeigt werden, dass benzinbetriebene PKW hier in guter Näherung die einzige relevante Quelle sind. Dies ist insofern

nicht verwunderlich, da benzinbetriebene PKW auch im betriebswarmen Zustand noch Kohlenwasserstoffe emittieren und die Emissionen sich bei erhöhten Leistungsanforderungen noch erhöhen (Vollastanreicherung, siehe [Klemp et al., 2012; Schmitz et al., 1997]). Bei den dieselbetriebenen PKW sind nennenswerte Kohlenwasserstoff-Emissionen nur in der Kaltstartphase zu beobachten und die Kaltstartphase erstreckt sich bei der Verwendung von konventionellem Diesel<sup>20</sup> auf deutlich weniger als 100 Sekunden. Im betriebswarmen Zustand treten dagegen nur noch geringe Emissionen auf (siehe hierzu auch Abschnitt 5.2.8).

### 5.1.2.6 Bestimmung der NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen bzw. des NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnisses

Neben den Kohlenwasserstoffen sind die NO<sub>2</sub>-Emissionen aus dem Straßenverkehr ein wachsendes Problem bei der Einhaltung der Immissionsgrenzwerte (RL 1999/30/EG, 22. BImSchV). Die Hauptquellen von NO<sub>2</sub> sind die direkten Emissionen von dieselbetriebenen PKW mit Oxidationskatalysator und die NO<sub>2</sub>-Produktion aus der Titration von NO mit atmosphärischem Ozon. Eine Abschätzung der direkten NO<sub>2</sub>-Emissionen ist ebenfalls anhand der Tunnel-Messungen möglich, da die Stickoxid-Konzentrationen im Tunnel nur durch die Verkehrsemissionen bestimmt werden. Die Titration mit Hintergrund-Ozon kann bis auf die Bereiche direkt am Tunneleingang vernachlässigt werden. Die Übersicht in Abbildung 60 zeigt für die Messungen im Tunnel, wie erwartet, deutlich erhöhte NO<sub>x</sub>-Konzentrationen. Für die beiden Messtage im Rheinfurttunnel lag der NO<sub>2</sub> Anteil am Gesamt-NO<sub>x</sub> bei knapp 30%, bei den Messungen im Bad Godesberger Tunnel in Bonn lag der NO<sub>2</sub>-Anteil bei 18 %.

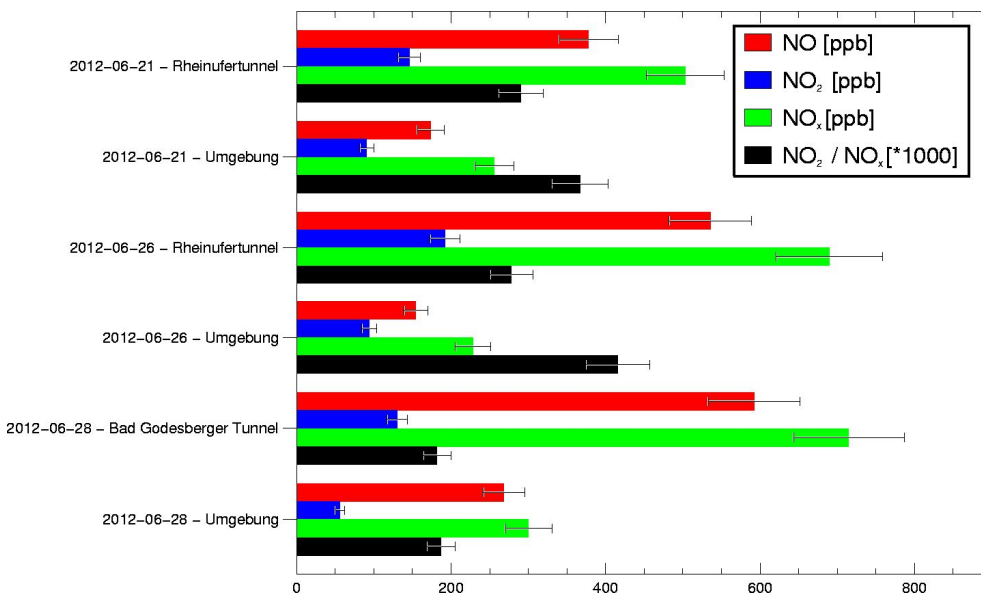
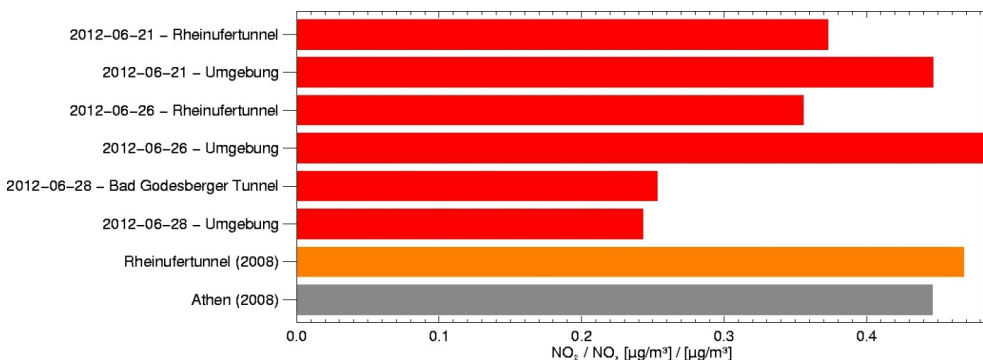


Abbildung 60: Darstellung der im Rahmen der Tunnel-Messungen gefundenen NO<sub>x</sub> Konzentrationen im Tunnel sowie in der städtischen Umgebung vor und hinter dem Tunnel. Bei den Messungen im Rheinfurttunnel lag der NO<sub>2</sub> Anteil am 21.06.2012 bei 29% und am 26.06.2012 bei 28%. Im Bad Godesberger Tunnel lag der NO<sub>2</sub> Anteil mit 18% deutlich niedriger.

<sup>20</sup> Gemeint ist hier der aktuell an den Tankstellen angebotene Diesel mit 7%iger Beimischung von biologisch erzeugten Anteilen. Bei alternativen Kraftstoffen wie den in Abschnitt 5.2 untersuchten Wasser-in-Diesel-Mikroemulsionen kann sich die Umsetzungseffizienz des Katalysators signifikant verringern.

Für die Düsseldorfer Messungen, die bei warmem sonnigem Wetter durchgeführt wurden, zeigen sich, wie aufgrund der Titration mit Hintergrund-Ozon erwartet, außerhalb des Tunnels höhere  $\text{NO}_2$ -Anteile als im Tunnel. Es fällt auf, dass die beiden Messtage in Düsseldorf ähnliche Stickoxid-Konzentrationen und auch ähnliche  $\text{NO}_2$ -Anteile zeigen. Die Messungen aus Bonn zeigen dagegen bei den insgesamt höchsten Stickoxid-Konzentrationen den geringsten  $\text{NO}_2$ -Anteil. Trotz ähnlicher meteorologischer Bedingungen wie in Düsseldorf findet sich hier auch kein deutlicher Unterschied im  $\text{NO}_2$ -Anteil zwischen den Messungen im Tunnel und außerhalb. Eine mögliche Erklärung könnte hier die größere räumliche Ausdehnung des Ballungsgebiets um Düsseldorf mit entsprechenden Stickoxid-Emissionen liefern. Der städtisch geprägte Bereich in Bonn Bad Godesberg ist dagegen deutlich kleiner. Die Nebenstraßen zur B9 in Bad Godesberg sind nur sehr wenig befahren. Aufgrund der geringen Stickoxid-Emissionen in diesen Straßen ist auch keine signifikante „Produktion“ von atmosphärischem  $\text{NO}_2$  zu beobachten.

Der im Rahmen dieser Studie im Tunnel gefundene Anteil der direkten  $\text{NO}_2$ -Emissionen von 20 bis 30% liegt im gleichen Bereich wie die im Jahre 2008 in Düsseldorf gemessenen Werte [Urban, 2010]. Da die lufthygienischen Grenzwerte in der Regel nicht in Konzentrationen (ppb), sondern in Massenkonzentrationen festgelegt werden, ist eine Übersicht der massengewichteten  $\text{NO}_2$ -Anteile in Abbildung 61 dargestellt.



**Abbildung 61:** Darstellung der Massenanteile von  $\text{NO}_2$  an den Gesamtstickoxiden ( $\text{NO}_x$ ): Vergleich der Messwerte mit den Daten anderer Studien aus dem Rheinufertunnel [Urban, 2010] und aus Athen (2008) [Mavroidis und Chaloulakou, 2011].

Die Übersicht in Abbildung 61 zeigt für die aktuell in Bonn und Düsseldorf durchgeführten Messungen ähnliche  $\text{NO}_2$ -Anteile wie auch bei den unter vergleichbaren Bedingungen 2008 im Rheinufertunnel durchgeführten Messungen [Urban, 2010]. Die ebenfalls im Jahr 2008 in Athen durchgeführten Messungen [Mavroidis und Chaloulakou, 2011] zeigen, dass die  $\text{NO}_2$ -Anteile für stark verkehrsbelastete Gebiete als durchaus typisch angesehen werden können.

Da  $\text{NO}_2$  als gesundheitsschädlich gilt (siehe z.B. [Barnett et al., 2005]), gibt es seit dem 01.01.2010 europaweite Immissionsgrenzwerte (RL 1999/30/EG, 22. BImSchV). Als maximaler Jahresmittelwert wurden  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  festgelegt. Der maximal erlaubte Stundenmittelwert liegt bei  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Eine Übersicht der gemessenen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen ist in Abbildung 62 dargestellt. Die festgelegten Immissionsgrenzwerte für  $\text{NO}_2$  gelten nicht für Bereiche wie Autobahnen oder die hier untersuchten Tunnel. In den Tunneln sind die Emissionen nur wenig verdünnt, so dass die Messwerte den maximal erlaubten Stundenmittelwert von  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$   $\text{NO}_2$  deutlich überschreiten. Hier ist anzumerken, dass diese extremen Konzentrationen im Tunnel zwar nicht als Überschreitung des Grenzwertes gelten,

die gesundheitlichen Auswirkungen bei diesen Expositionen im Straßenverkehr dürfen aber auch nicht einfach ausgeblendet werden. Hier besteht noch Handlungsbedarf für die Entwicklung zukünftiger Abgasnachbehandlungssysteme oder Filter, um die  $\text{NO}_2$ -Emissionen zu reduzieren.

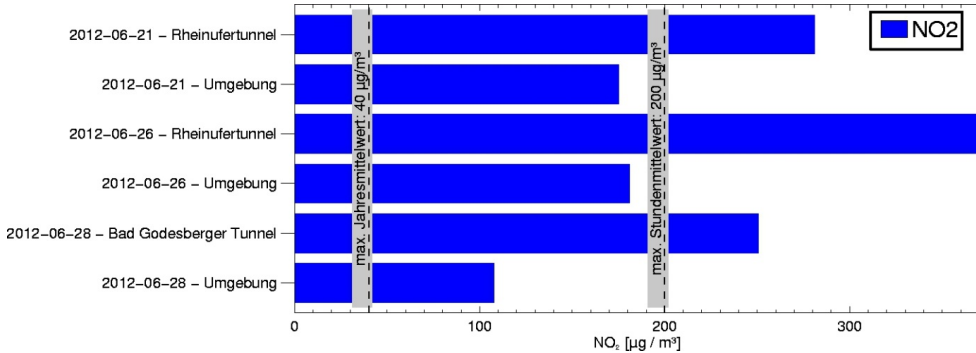


Abbildung 62: Mittelwerte der  $\text{NO}_2$  Konzentrationen im Tunnel und im städtischen Straßenverkehr.

Für die bei sommerlichen Bedingungen durchgeführten Messungen, wie in Abbildung 60 dargestellt, waren die Anteile des  $\text{NO}_2$  außerhalb des Tunnels höher als bei den Messungen im Tunnel. Das Emissionsverhältnis von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  ist jedoch unabhängig davon, ob die Fahrzeuge im Tunnel oder außerhalb fahren. Daher kann der Anteil der direkten  $\text{NO}_2$ -Emissionen des Straßenverkehrs anhand des im Tunnel bestimmten  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnisses bestimmt werden.

Die außerhalb des Tunnels gemessenen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen lassen sich auf zwei Haupt-Quellen zurückführen: Zum einen wird  $\text{NO}_2$  direkt vom Straßenverkehr emittiert ( $\text{NO}_2^{\text{direkt}}$ ) und zum anderen wird  $\text{NO}_2$  bei der Einstellung des photostationären Gleichgewichts (siehe Abschnitt 2.1.5) in der Atmosphäre gebildet:

$$\text{NO}_2^{\text{atmosphärisch}} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_3$$

Die direkt vom Verkehr emittierten  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen können anhand des im Tunnel bestimmten  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Emissionsverhältnisses aus den  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im städtischen Gebiet berechnet werden:

$$[\text{NO}_2^{\text{direkt}}] = \frac{\text{NO}_2^{\text{Tunnel}}}{\text{NO}_x^{\text{Tunnel}}} \cdot \text{NO}_x^{\text{Stadt}}$$

Aus den in der Stadt gemessenen  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen kann dann auch die Konzentration des atmosphärisch gebildeten  $\text{NO}_2$  berechnet werden:

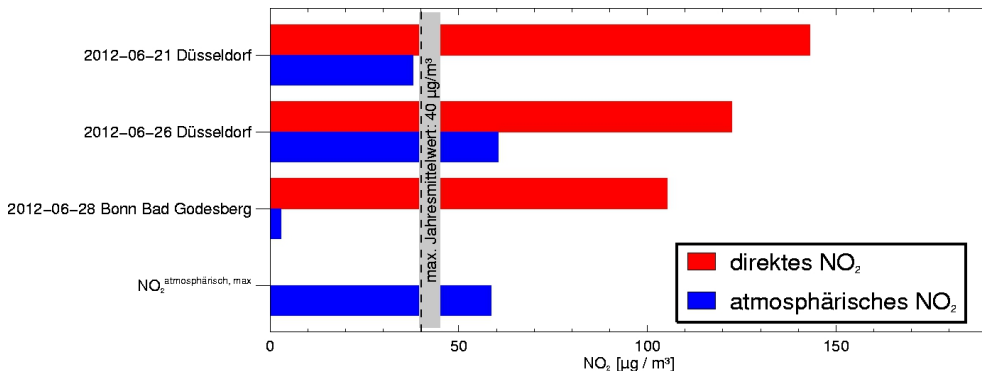
$$[\text{NO}_2^{\text{atmosphärisch}}] = [\text{NO}_2^{\text{Stadt}}] - [\text{NO}_2^{\text{direkt}}]$$



Mit Ausnahme von Photosmog-Episoden lässt sich die maximale atmosphärische  $\text{NO}_2$ -Bildung anhand der Hintergrund-Ozonkonzentration abschätzen. Bei einer europäischen Hintergrund-Ozonkonzentration<sup>21</sup> von  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [Simmonds *et al.*, 2004] folgt:

$$65 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \text{O}_3 \approx 30 \text{ ppb } \text{O}_3 \longrightarrow 30 \text{ ppb } \text{NO}_2^{\text{atmosphärisch,max}} \approx 60 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \text{NO}_2^{\text{atmosphärisch,max}}$$

Die in Abbildung 63 dargestellte Übersicht zeigt, dass in Düsseldorf die Immissionsgrenzwerte für  $\text{NO}_2$  schon allein durch das atmosphärisch gebildete  $\text{NO}_2$  fast erreicht bzw. überschritten werden.



**Abbildung 63:** Darstellung der  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen in Düsseldorf und Bonn Bad Godesberg, aufgeschlüsselt nach direkt emittiertem  $\text{NO}_2$  aus dem Straßenverkehr und atmosphärisch gebildetem  $\text{NO}_2$  und einer Abschätzung der maximalen atmosphärischen Ozonbildung. Zum Vergleich ist zusätzlich der Immissionsgrenzwert von  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  eingetragen.

Es zeigt sich, dass die Einhaltung der Grenzwerte nur durch eine deutliche Reduktion der  $\text{NO}$ -Emissionen und nicht nur durch eine Reduktion der direkten  $\text{NO}_2$ -Emissionen erreicht werden kann, da das  $\text{NO}$  mit Ozon in der Atmosphäre ebenfalls zu  $\text{NO}_2$  umgesetzt wird. Die atmosphärische  $\text{NO}_2$ -Bildung kann durch eine Reduzierung des zur Verfügung stehenden  $\text{NO}$  reduziert werden.

Die hier vorgestellten Messungen wurden bei sommerlichen Bedingungen mit hoher photochemischer Aktivität durchgeführt. Einerseits führt dies zu einer Erhöhung der Ozonkonzentrationen (siehe hierzu auch Abschnitt 4.2.3). Andererseits wird  $\text{NO}_2$  im Sommer auch in größerem Umfang wieder photolysiert (siehe auch Abschnitt 2.1.5). In der Summe sind daher auch für winterliche Bedingungen keine geringeren  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen zu erwarten (siehe auch [Klemp *et al.*, 2012]).

#### 5.1.2.7 Bestimmung der Anteile der mit Diesel bzw. Benzin betriebenen PKW

Basierend auf den Resultaten der CMB-Analyse sowie mit Hilfe der im Tunnel gemessenen Stickoxidkonzentrationen ist eine Abschätzung der Anteile der mit Diesel bzw. Benzin betriebenen PKW, jeweils aufgeschlüsselt nach Kaltstart und betriebswarmen Bedingungen, im Tunnel möglich [Klemp *et al.*, 2012]. Das damals auf der Basis von Einzelmessungen entwickelte Konzept wurde hier mit einer umfangreicheren Datenbasis aus den aktuell im Tunnel gemessenen Daten weitergeführt. Anhand der so bestimmten Verursacher-Anteile an den Stickoxid-Emissionen im Straßenverkehr kann

<sup>21</sup> Im Sommer können vor den Ballungsgebieten auch höhere Ozon-Konzentrationen in Folge von photochemischer Ozonproduktion beobachtet werden (vgl. Abschnitt 4.4.6). Dies kann zu einer deutlich erhöhten atmosphärischen  $\text{NO}_2$ -Bildung führen.

dann abgeschätzt werden, mit welcher Effizienz sich Maßnahmen zur Emissionsreduktion auf die Luftqualität in städtischen Gebieten auswirken können.

#### 5.1.2.7.1 Grundlagen der Anteilsbestimmungen

Wie in [Klemp et al., 2012] beschrieben, kann die Zusammensetzung der Verkehrsflotte bei Messungen im Tunnel<sup>22</sup> anhand der Stickoxid- und VOC-Messungen bestimmt werden. Für die Analyse der Anteilsverteilung wurden, wie auch für die CMB-Analyse, die Messungen aus dem Tunnel verwendet, da hier der Straßenverkehr als alleinige Quelle angenommen werden kann. Der Luftaustausch mit der Umgebung führt zwar zu einer gewissen Verdünnung der Verkehrsemissionen, aber bei den Messungen konnten keine weiteren relevanten Quellen identifiziert werden, die hier die Resultate beeinflussen könnten.

Für die Anteilsbestimmungen wurden folgende Grundannahmen getroffen und die relativen Anteile der Fahrzeuge mit Benzin bzw. Diesel betriebenen PKW wie folgt definiert:

$\alpha \rightarrow$  Anteil der benzinbetriebenen PKW im Kaltstart-Zustand (BzK)

$\beta \rightarrow$  Anteil der dieselpbetriebenen PKW im Kaltstart-Zustand (DiK)

$\gamma \rightarrow$  Anteil der benzinbetriebenen PKW im betriebswarmen Zustand (BzW)

$\delta \rightarrow$  Anteil der dieselpbetriebenen PKW im betriebswarmen Zustand (DiW)

Es wird angenommen, dass der Verkehr im Tunnel vollständig durch die vier Gruppen erfasst wird. Daraus folgt dann für die Summe der relativen Anteile:

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 1$$

Die im Tunnel gemessene Gesamtkohlenwasserstoff-Konzentration ( $VOC_{Tunnel}$ ) in ppmC setzt sich dann zusammen aus den Emissionen der Fahrzeuge sowie einem dimensionslosen Faktor  $\varepsilon$ . Dieser Faktor berücksichtigt die Verdünnung der Emissionen im Tunnel und die Verkehrsdichte. Die Emissionen der Fahrzeuge wurden anhand der von Klemp et al. [2012] beschriebenen Prüfstandsmessungen ermittelt. Dazu wurden die Mittelwerte der Kohlenwasserstoff-Konzentrationen im Abgas für die verschiedenen Gruppen in ppmC berechnet.

Für die VOC-Konzentration im Tunnel gilt dann

$$VOC_{Tunnel} = (\alpha \cdot BzK_{VOC} + \beta \cdot DiK_{VOC} + \gamma \cdot BzW_{VOC} + \delta \cdot DiW_{VOC}) \cdot \varepsilon$$

Analog zu den Kohlenwasserstoffen können auch die NO-Konzentrationen im Tunnel anhand der Emissionskonzentrationen und des Faktors  $\varepsilon$  beschrieben werden. Wie auch bei den Kohlenwasserstoffen wurden hier die Mittelwerte der von Klemp et al. [2012] beschriebenen Abgaskonzentrationen für die verschiedenen Gruppen in ppm eingesetzt. Es folgt dann:

$$NO_{Tunnel} = (\alpha \cdot BzK_{NO} + \beta \cdot DiK_{NO} + \gamma \cdot BzW_{NO} + \delta \cdot DiW_{NO}) \cdot \varepsilon$$

Entsprechend gilt für die NO<sub>2</sub>-Konzentrationen:

<sup>22</sup> Für die Analyse der Anteilsverteilung der verschiedenen Verkehrsteilnehmer wurden, wie auch für die CMB-Analyse, die Messungen aus dem Tunnel verwendet, da hier der Straßenverkehr als alleinige Quelle angenommen werden kann.

$$NO_{2Tunnel} = (\alpha \cdot BzK_{NO_2} + \beta \cdot DiK_{NO_2} + \gamma \cdot BzW_{NO_2} + \delta \cdot DiW_{NO_2}) \cdot \varepsilon$$

Das so aufgestellte Gleichungssystem mit vier Gleichungen und fünf Variablen ist unterbestimmt, so dass hier keine analytische Lösung, sondern nur eine angenäherte Lösung möglich ist.

Da die  $NO_2$ -Abgaskonzentrationen bei benzinbetriebenen PKW und dieselbetriebenen PKW im Kaltstart sehr gering sind, kann hier zur Vereinfachung angenommen werden, dass die Abgasemissionen der dieselbetriebenen PKW im betriebswarmen Zustand die einzige relevante  $NO_2$ -Quelle im Tunnel darstellen. Für die  $NO_2$ -Konzentrationen im Tunnel gilt dann näherungsweise:

$$NO_{2Tunnel} = (\delta \cdot DiW_{NO_2}) \cdot \varepsilon$$

Da angenommen wurde, dass neben dem Straßenverkehr im Tunnel keine weiteren relevanten Emissionsquellen existieren, kann als weitere Nebenbedingung angenommen werden, dass das Verhältnis der im Tunnel gemessenen Stickoxidkonzentrationen in ppm ( $NO_{Messung,Tunnel}$  und  $NO_{2Messung,Tunnel}$ ) auch dem Verhältnis der am Prüfstand gemessenen Konzentrationen entspricht:

$$\frac{NO_{Messung,Tunnel}}{NO_{2Messung,Tunnel}} = \frac{NO_{Tunnel}}{NO_{2Tunnel}}$$

Für eine Optimierungsrechnung wird für eine Variable  $x$  mit dem Erwartungswert  $\langle x \rangle$  der dimensionslose Optimierungsparameter  $OPT$  definiert:

$$OPT = \left| \frac{x - \langle x \rangle}{x} \right|$$

Für die Stickoxide wird die Optimierungsvariable  $OPT_{NOx}$  wie folgt definiert:

$$x = \left( \frac{NO}{NO_2} \right)_{Tunnel}$$

$$\langle x \rangle = \left( \frac{NO}{NO_2} \right)_{Prüfstand}$$

In Abschnitt 5.1.2.5 wurde der relative Massenanteil  $p_{BzK}$  der VOC-Konzentrationen, der auf die Emissionen von benzinbetriebenen PKW im Kaltstartzustand zurückgeführt werden kann, bestimmt. Der so bestimmte Massenanteil entspricht auch dem Anteil an der Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration in ppmC. Unter Berücksichtigung des zur Normierung von Verkehrsdichte und Verdünnung eingeführten Faktors  $\varepsilon$  kann dann der Anteil der VOC-Konzentrationen im Tunnel, der auf die Emissionen von benzinbetriebenen PKW im Kaltstartzustand zurückgeführt werden kann, mit dem Anteil  $\alpha$  der entsprechenden Fahrzeuge im Tunnel wie folgt verknüpft werden:

$$p_{BzK} \cdot \frac{VOC_{Tunnel}}{\varepsilon} = \alpha \cdot BzK_{VOC}$$

Entsprechend folgt auch hier die Optimierungsvariable  $OPT_{VOC}$  mit:

$$x = \alpha \cdot BzK_{VOC} \cdot \varepsilon$$

$$\langle x \rangle = p_{BzK} \cdot VOC_{Tunnel}$$

Die beiden Optimierungsparameter basieren auf relativen Größen, die nicht von der Verkehrsdichte oder den Verdünnungsprozessen im Tunnel abhängen.

Zur Bestimmung der Anteile der verschiedenen Fahrzeug-Gruppen wird nun eine Optimierungsrechnung durchgeführt, bei der die Anteile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  für das oben definierte Gleichungssystem so variiert werden, dass die Optimierungsparameter  $OPT_{NOx}$  und  $OPT_{VOC}$  simultan angepasst wurden.

Für die Berechnungen wurden die folgenden Eingangsparameter verwendet:

Messtag	$p_{BzK}$	$\frac{NO_{Tunnel}}{NO_{2Tunnel}}$
21.06.2012	$0.43 \pm 0.06$	$1.69 \pm 0.24$
26.06.2012	$0.74 \pm 0.07$	$1.82 \pm 0.26$
28.06.2012	$0.38 \pm 0.06$	$2.97 \pm 0.42$

Tabelle 13: Eingangsparameter für die Bestimmung der Anteile der verschiedenen Verkehrsteilnehmer ( $p_{BzK}$  siehe auch Tabelle 12)

#### 5.1.2.7.2 Resultate der Anteilsbestimmungen

Die Optimierungsrechnung lieferte die folgenden Anteile:

Messtag	$\alpha$ (BzK) [%]	$\beta$ (DiK) [%]	$\gamma$ (BzW) [%]	$\delta$ (DiW) [%]
21.06.2012	$1.6 \pm 1$	$22.4 \pm 15$	$45.6 \pm 27$	$30.4 \pm 12$
26.06.2012	$6.4 \pm 20$	$41.2 \pm 3.5$	$13.8 \pm 3.5$	$38.6 \pm 5.5$
28.06.2012	$1.8 \pm 1$	$45.6 \pm 10$	$31.0 \pm 15$	$21.6 \pm 5$
Mittelwert	3.3	36.4	30.1	30.2
[Klemp et al., 2012]	$5.0 \pm 3.2$	$6.8 \pm 2.2$	$46.2 \pm 9.2$	$42.2 \pm 7.1$

Tabelle 14: Resultate der Anteilsbestimmung der verschiedenen Verkehrsteilnehmer

Die Anteilsbestimmung zeigt, dass nur ein geringer Anteil der benzinbetriebenen Fahrzeuge im Tunnel unter Kaltstartbedingungen betrieben wurde, obwohl diese Fahrzeuge wie in Abschnitt 5.1.2.5.4 gezeigt, für die Hälfte der VOC-Emissionen verantwortlich sind.

Es fällt auf, dass sich der Anteil der dieselbetriebenen Fahrzeuge unter Kaltstartbedingungen gegenüber den Messungen aus dem Jahr 2008 stark erhöht hat. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt könnte darin liegen, dass sich das Emissionsverhalten der aktuellen Fahrzeugflotte gegenüber den Emissionsprofilen aus [Klemp et al., 2012] geändert hat. Die Diesel-Profile basieren auf PKW des Baujahrs 2002 mit EURO3-Einstufung. Seit 2011 ist für Neufahrzeuge die EURO5-Norm vorgeschrieben und auch die für die Oxidationskatalysatoren von Diesel-PKW verwendeten Materialien können die Konversionseffizienz für die  $NO_2$ -Bildung stark beeinflussen. Im Normalbetrieb erreicht ein platinbasierter Katalysator eine Konversionseffizienz von  $NO_2/NO = 2.3$ , bei paladiumbasierten Katalysatoren liegt der Wert bei  $NO_2/NO = 0.25$  [Klemp, 2013].

Diese unterschiedlichen Katalysator-Zusammensetzungen können dazu führen, dass sich die betriebswarmen Diesel-PKW in ihrem Stickoxid-Emissionsverhältnis den kalten Diesel-PKW annähern und der Anteil der kalten Diesel-PKW überschätzt wird. Das durchschnittliche Alter der

Fahrzeugflotte in Deutschland wird mit 8.7 Jahren [Kraftfahrtbundesamt, 2013] angegeben. Für zukünftige Analysen ist es daher zwingend erforderlich, neuere Quellprofile anstatt der vor zehn Jahren vermessenen Daten zu verwenden.

#### 5.1.2.8 Bestimmung der Quellanteile für die Stickoxide aus dem Straßenverkehr

Nachdem in Abschnitt 5.1.2.5 gezeigt wurde, dass die städtischen VOC-Konzentrationen nahezu ausschließlich auf die Emissionen von benzinbetriebenen PKW zurückgeführt werden können, sollen nun auch für die Stickoxide die Quellanteile bestimmt werden, um so eine Abschätzung der Effizienz von Reduktionsansätzen für z.B. NO<sub>2</sub> zu ermöglichen. Auch hier gilt wieder die Einschränkung, dass die Fahrzeuge mit der aktuellen EURO5-Norm sowie die ersten bereits nach der EURO6-Norm zugelassenen Fahrzeuge nicht vollständig erfasst werden können.

Zur Bestimmung der Anteile der verschiedenen Fahrzeug-Gruppen an den verkehrsgetragenen Stickoxid-Emissionen wurden die in Abschnitt 5.1.2.7 ermittelten Anteile der verschiedenen Fahrzeug-Gruppen mit den in [Klemp et al., 2012] bestimmten Massen-Emissionsfaktoren gewichtet. Das Resultat ist in Tabelle 15 dargestellt.

Messtag	BzK [%]	DiK [%]	BzW [%]	DiW [%]
21.06.2012	2 ± 1	29 ± 19	15 ± 9	55 ± 22
26.06.2012	5 ± 17	39 ± 3	3 ± 1	52 ± 7
28.06.2012	2 ± 1	53 ± 12	9 ± 4	36 ± 8
Mittelwert	3	40	9	48
[Klemp et al., 2012]	8.0 ± 8	7 ± 2.3	14 ± 10	71 ± 19

Tabelle 15: Bestimmung der Quellanteile für die Stickoxid-Emissionen aus dem Straßenverkehr.

Bei den in Abschnitt 5.1.2.5 bestimmten Anteilen für die VOC-Emissionen zeigte sich, dass diese in erster Linie von benzinbetriebenen PKW im kalten Betriebszustand stammen. Die Quellanalyse für die Stickoxide zeigt dagegen ganz eindeutig, dass die dieselbetriebenen PKW hier mit insgesamt 80 bis 90 % für den Löwenanteil der Stickoxid-Emissionen verantwortlich sind.

#### 5.1.3 Zusammenfassung Tunnelmessungen

Die Messungen in städtischen Gebieten und Tunneln ermöglichen eine Untersuchung der Verkehrsemissionen unter realen Bedingungen im Straßenverkehr ohne die Einschränkungen von Prüfbedingungen an Prüfständen mit mehr oder weniger realistischen Fahrzyklen.

Die Messungen der Partikelgrößenverteilungen zeigten, dass die in städtischen Gebieten gefundenen Partikel sich in ihrer Größenverteilung nicht von der typischen Verteilung von Dieselruß abweichen. Die Benennung des Straßenverkehrs als Hauptverursacher gerade der ultrafeinen Partikel wird von den hier vorgestellten Analysen bestätigt. Als Konsequenz daraus folgt, dass Maßnahmen zur Reduktion der Partikel-Belastung in städtischen Gebieten auch in erster Linie an den Verkehrsemissionen ansetzen sollten.

Bei den CMB-Analysen zeigte sich, dass eine Aktualisierung der Quellprofile für zukünftige Analysen erforderlich ist. Die bei Tunnelmessungen gefundenen erhöhten Alkohol-Konzentrationen zeigen ganz deutlich, dass sich das Emissionsverhalten der aktuellen Fahrzeugflotte geändert hat, und dass die Emissionen der oxigenierten Substanzen für zukünftige Analysen mit berücksichtigt werden müssen.

Die Analyse von möglichen Reduktionspotentialen zeigt, dass bei den VOC-Emissionen die benzinbetriebenen PKW als Hauptverursacher das größte Potential für mögliche Reduktionen bieten. Bei den Stickoxiden sind Reduktionen dagegen nur durch Maßnahmen bei den dieselbetriebenen PKW erfolgversprechend. Die ersten NO<sub>x</sub>-Reduktions-Maßnahmen werden mit der Einführung der EURO6 Norm für neue Diesel-PKW greifen und Technologien wie z.B. SCR-Systeme und Speicherkatalysatoren umfassen. Eine andere Möglichkeit wäre, wie in Abschnitt 5.2 untersucht, eine Modifikation der Kraftstoffe für die dieselbetriebenen PKW.

Die Einhaltung der Grenzwerte für NO<sub>2</sub> in den städtischen Gebieten scheint ohne eine deutliche Reduktion der Gesamtstickoxid-Emissionen bei den Diesel-Fahrzeugen schwer möglich. Dies gilt nicht nur für die direkten NO<sub>2</sub>-Emissionen, sondern auch für das aus NO-Emissionen in der Atmosphäre gebildete NO<sub>2</sub>.

## **5.2 Emissionscharakterisierung von Diesel-PKW bei Verwendung alternativer Kraftstoffe**

Die im Folgenden vorgestellten Abgasmessungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Uni Köln und der FH Trier durchgeführt. Das Ziel der Kooperation war die Bündelung der Kompetenzen der einzelnen Partner zur möglichst umfassenden Charakterisierung der Emissionen von Diesel-PKW bei der Verwendung alternativer Kraftstoffe.

An der Universität zu Köln werden in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. R. Strey Tenside und Emulsionen aus den verschiedensten Anwendungsbereichen erforscht und entwickelt. Hier wurden auch die im Rahmen dieser Studie verwendeten Wasser-in-Diesel-Mikroemulsionen entwickelt und in ihren physikalischen Eigenschaften optimiert. In diesem Zusammenhang wurden auch schon erste Studien durchgeführt, die eine Reduktion der Emissionen von Partikeln und Stickoxiden erwarten lassen [Bemert und Strey, 2007].

An der Fachhochschule Trier wird in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. C. Simon Motorenteknologie für die Verwendung von Emulsions- und Mikroemulsionskraftstoffen erforscht und entwickelt. Hier werden ein Motorenlabor zur Untersuchung und Entwicklung von Test-Motoren sowie ein Rollenprüfstand betrieben. Bei Versuchen im Motorenlabor konnten schon beachtliche Reduktionspotentiale für Partikel und Stickoxide bei der Verwendung von Wasser-in-Diesel-Emulsionen beobachtet werden [Simon *et al.*, 2013].

Das Forschungszentrum Jülich bringt in das gemeinsame Projekt die Expertise für die Beurteilung der luftchemischen Relevanz bzw. der luftchemischen Konsequenzen der Emissionen aus der Verbrennung der modernen Kraftstoffe im PKW-Diesel-Motor ein. Außerdem werden die zur Messung der Abgas-Emissionen notwendigen Messgeräte vom Forschungszentrum Jülich bereitgestellt und betrieben.

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen sollte untersucht werden, ob sich die im Motorenlabor für die Emulsionskraftstoffe gefundenen Reduktionspotentiale bei den Partikeln und Stickoxiden auch bei einem nicht-modifizierten Dieselmotor eines Serienfahrzeugs in einem realitätsnahen Fahrzyklus auf einem Rollenprüfstand realisieren lassen.

### 5.2.1 Das Messfahrzeug

Als Messfahrzeug wurde ein BMW 530D (Baureihe E39) verwendet. Dieses Fahrzeug wurde zuvor bereits für die Erprobung von Diesel-Mikroemulsionen und Diesel-Emulsionen im Rahmen von Forschungsprojekten der Universität zu Köln verwendet. Zur on-board-Herstellung von Emulsionen ist eine Mischanlage der Firma Scarabäus im Messfahrzeug verbaut. Während der hier dargestellten Messungen war diese Anlage deaktiviert.

Vor Testbeginn wurde das Messfahrzeug durch eine Fachwerkstatt überprüft, vollständig auf Werkseinstellungen zurückgesetzt und mit neuen Diesel-Injektoren ausgestattet, so dass sich das Emissionsverhalten dieses Fahrzeugs nicht vom Serienzustand unterscheiden sollte. Zur Vorkonditionierung wurde das Fahrzeug vor Beginn der Messungen einige hundert Kilometer mit handelsüblichem Diesel gefahren.

Neben einem nachgerüsteten Partikelfilter der Firma Twintec ist das Messfahrzeug mit einem Oxidationskatalysator zur Emissionsreduktion ausgerüstet. In erster Linie dient der Katalysator zur Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und CO im Abgas. Daneben kann im Katalysator auch NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen bei betriebswarmem Fahrzeug, aber auch unter Kaltstart-Bedingungen durchgeführt. Um hier möglichst reproduzierbare Bedingungen zu gewährleisten, wurde das Fahrzeug für eine Kaltstart-Messung über Nacht bei ca. 20°C Raumtemperatur abgestellt. So konnte sichergestellt werden, dass die Temperaturen des Fahrzeugs und der Betriebsmittel zum Beginn der Kaltstart-Messungen immer gleich waren. Daneben wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Messungen mit betriebswarmem Fahrzeug durchgeführt. Als Maß für das Erreichen der betriebswarmen Bedingungen wurde die Umsetzungseffizienz des Katalysators betrachtet. Ab einer Emissionsreduktion des CO um den Faktor 10 gegenüber den Kaltstart-Emissionen wurde der Katalysator als betriebswarm betrachtet.

### 5.2.2 Die verwendeten Kraftstoffe

Es sollte das Emissionsverhalten moderner Kraftstoffe untersucht werden. Als Referenz wurde „Aral Diesel“, handelsüblicher Sommer-Diesel der Firma Aral, verwendet. Daneben wurden auch „Aral Ultimate Diesel“, ein laut Werbeaussage des Herstellers verbesserter Diesel mit verringertem Verbrauch und geringeren Emissionen [Aral Aktiengesellschaft, 2013] und GTL untersucht. Bei GTL handelt es sich um einen synthetischen Kraftstoff, der nach dem gas-to-liquid-Verfahren hergestellt wird und nur aus langkettigen Alkanen besteht.

An der Universität zu Köln wurden Mikroemulsionen als moderne Kraftstoffe entwickelt und für die Untersuchung bereitgestellt [Menger und Strey, 2013]. Eine der Mikroemulsionen basierte auf GTL (ME1201) mit einem Wasseranteil von 10%. Die beiden anderen Mikroemulsionen basierten auf Diesel mit 10% (ME1203) und 20% Wasser (ME1202).

### 5.2.3 Emissionsmesstechnik / Abgasmesstechnik

Die Messungen wurden auf dem Rollenprüfstand im Motorenlabor der FH Trier durchgeführt. Von der Prüfstands-Analytik wurden die Basisgrößen wie Geschwindigkeit, Bremskraft und angesaugte Luftmasse bestimmt. Die Emissionen wurden mit der Messtechnik des FZJ gemessen.

### 5.2.3.1 Gasphasenmessungen

Zur Messung von CO und CO<sub>2</sub> wurde ein IR-Abgasanalysator (URAS 14, ABB Corp.) verwendet. Die Messung von NO und NO<sub>2</sub> erfolgte mit einem UV-Abgasanalysator (LIMAS 11, ABB Corp.). Die Gesamtkohlenwasserstoffe wurden mit einem Micro-FID System (MicroFID100, ABB Corp.) gemessen. Die Gasphasenmessgeräte wurden bereits bei vorangegangenen Untersuchungen [Klemp et al., 2012] eingesetzt. Die Spül- und Messgasflüsse der Geräte wurden entsprechend der früheren Erfahrungen auf eine Ansprechzeit von etwa einer Sekunde eingestellt.

Die Probennahme für die Gasphasenmessungen erfolgte am Auspuff des Fahrzeugs, hinter dem Oxidationskatalysator. So können die gasförmigen Emissionen, wie sie im realen Betrieb auftreten, analysiert werden. Der Einfluss der Mikroemulsionen auf die Umsetzungseffizienz des Katalysators wird so ebenfalls berücksichtigt. Um Probleme durch Kondensation und hohe Feuchtigkeit des Probengasstroms zu vermeiden, wurde ein Probenstrom von etwa  $3 \frac{1}{\text{min}}$  abgesaugt und getrocknet. Als Kondensator zur Trocknung des Probenstroms wurde ein gläserner Intensivkühler mit einer Kühlmitteltemperatur von ca. 4°C verwendet. Zum Schutz der optischen Messgeräte wurde der Probengasstrom dann durch einen Glasfaserfilter (Parker inc., Sampling Filter for Diesel exhaust) gefiltert, um Partikel abzutrennen. Hinter dem Filter wurde der Probengasstrom dann gesplittet und zu den einzelnen Messgeräten und der diskontinuierlichen Probensammlung für die gaschromatographischen VOC-Messungen geleitet. Der Aufbau des Messsystems ist in Abbildung 64 schematisch dargestellt.

### 5.2.3.2 VOC-Messungen

Die emittierten gasförmigen organischen Substanzen wurden zum einen als Gesamtkohlenwasserstoffe mit einem Total Organic Carbon Detektor (TOC) und zum anderen mit dem bereits in Abschnitt 3.2.5 beschriebenen GC-MS-System analysiert.

#### 5.2.3.2.1 TOC-Messungen

Die Summe der emittierten VOCs wurde mit einem Mikro-FID 100 (ABB Corp.) erfasst. Das Gerät misst die Gesamtkonzentration aller VOCs von CH<sub>4</sub> bis zu einer Kettenlänge von C<sub>13</sub> mit Sekundenauflösung. Bei diesem Verfahren wird die Anzahl der C-Atome analog zum in Abschnitt 3.2.5 beschriebenen FID durch Verbrennung der Substanzen in einer Wasserstoff-Flamme bestimmt und in ppbC ausgegeben. Eine Spezifizierung der verschiedenen Substanzen kann nicht erfolgen. Der große Vorteil des TOC liegt im extrem großen Dynamik-Bereich mit einem linearen Response über mehrere Größenordnungen.

Mit Hilfe des TOC kann das Emissionsverhalten des Fahrzeugs für VOCs über den Prüfzyklus untersucht werden. Dank der hohen Zeitauflösung des TOC lässt sich so die Dauer der Kaltstartphase, in der der Katalysator seine volle Umsetzungseffizienz noch nicht erreicht hat, bestimmen. Außerdem können die diskontinuierlichen VOC-Messungen besser in das Gesamtemissionsmuster eingeordnet werden.

#### 5.2.3.2.2 GC-MS-Messungen

Zur genaueren Analyse der Abgaszusammensetzung wurden neben den sekundenauflösten TOC-Messungen auch Proben zur substanz-spezifischen Analyse im Labor gesammelt. Die Analyse wurde



mit dem in Abschnitt 3.2.5 beschriebenen, für die Vermessung von Außenluftproben optimierten, GC-MS-System im Labor vermessen.

Zur Probensammlung wurden silanisierte Edelstahlbehälter (Silcocan®) mit ca. 6L Inhalt verwendet. Vor Beginn der Messkampagne wurden die Behälter auf Sauberkeit getestet und evakuiert. Bei der Probennahme wurden die Behälter dann bis zu einem Druck von ca. 85 mbar mit vorgetrocknetem, partikelfreiem Abgas gefüllt. Bei jedem der gefahrenen Messzyklen wurde die Sammlung einer Probe nach 300 Sekunden Messzeit gestartet. Die Probensammlung bis zum Enddruck dauerte jeweils ca. 75 Sekunden. Da die Messzyklen nicht immer bei konstanten Kaltstart-Bedingungen begonnen werden konnten, sollten so vergleichbare Bedingungen für alle Messungen durch Abtrennung der ersten Kaltstartphase geschaffen werden.

Bei den Messungen unter kontrollierten Kaltstart-Bedingungen, bei denen das Fahrzeug über Nacht vorkonditioniert wurde, wurde die Sammlung einer Probe zeitgleich mit dem Start des Motors begonnen. So konnten Kaltstartmessungen unter definierten Bedingungen durchgeführt werden.

Vor der Analyse wurden die Behälter dann mit synthetischer Luft auf ca. 3000 mbar aufgedrückt und somit um den Faktor 30 verdünnt. Durch diese Verdünnung wurden bei den Abgasproben Konzentrationen erreicht, die es ermöglichten, das im Labor vorhandene und für die Vermessung von atmosphärischen VOC-Proben bewährte GC-MS-System (siehe Abschnitt 3.2.5) zu verwenden.

Nach der Analyse der Abgasproben wurden auch Proben der verwendeten Kraftstoffe direkt vermessen. Zur Analyse der Zusammensetzung der flüssigen Kraftstoffe wurden 10 µl des Kraftstoffs in einen evakuierten Behälter eingespritzt und dann mit synthetischer Luft auf ca. 3000 mbar aufgedrückt. Zusätzlich wurden auch Proben aus der Gasphase über den Kraftstoffen (Headspace) vermessen. Dazu wurden Proben der Kraftstoffe in kleine Probengläschen gefüllt und verschlossen bei einer Raumtemperatur von ca. 23°C über Nacht gelagert. Dann wurde eine Probe von ca. 10 ml in einen Behälter eingespritzt und ebenfalls mit synthetischer Luft auf ca. 3000 mbar aufgedrückt.

Zur Einordnung der Resultate muss darauf hingewiesen werden, dass das verwendete GC-MS-System für die Vermessung von Außenluftproben entwickelt und optimiert wurde. Der für dieses Aufgabenspektrum optimierte Messbereich des Systems umfasst VOCs bis zu einer maximalen Kettenlänge von C<sub>13</sub>. Folglich können nicht alle in den Kraftstoffen enthaltenen Substanzen nachgewiesen werden. Die Analysen der Kraftstoffe können und sollen nicht zur vollständigen quantitativen Analyse der Zusammensetzungen dienen. Es sollen lediglich die atmosphären- bzw. luftchemisch-relevanten Substanzen detektiert werden. Das Ziel war nur eine qualitative Analyse der Kraftstoffe und ein Vergleich der relativen Anteile der einzelnen Komponenten der Kraftstoffe.

Basierend auf den Messungen der VOC-Zusammensetzung der verschiedenen Proben wurde jeweils auch die OH-Reaktivität der jeweiligen Mixe bestimmt (siehe Abschnitt 4.4.5), um so die atmosphärenchemische Relevanz zu beurteilen.

### **5.2.3.3 Kontinuierliche und diskontinuierliche Partikelmessungen**

Zur Vermessung der Partikelkonzentrationen im Abgas wurden ein CPC (Condensation Particle Counter, CPC3785, TSI) und ein Electrical-low-pressure-Impactor System (ELPI, Decati) verwendet.

Da beide Geräte zur Vermessung von atmosphärischen Partikelkonzentrationen entwickelt wurden, musste das Abgas vor der Analyse verdünnt werden. Zu diesem Zweck wurde ein mehrstufiges

Verdünnungssystem mit synthetischer Luft betrieben, so dass ein Verdünnungsfaktor von ca. 25 erreicht wurde und die beiden Partikelmessgeräte innerhalb ihres normalen Messbereichs betrieben werden konnten.

Da das Messfahrzeug zuvor mit einem offenen Partikelfilter (TWINTEC) nachgerüstet worden war, erfolgte die Probenahme für die Partikelmessungen durch eine Probenleitung, die vor dem kombinierten Partikelfilter/Oxidations-Katalysator am Abgassystem angeschlossen war. Über diese Probenleitung wurden auch die Filterproben gesammelt.

Zur genaueren Analyse der Rußzusammensetzung wurde während jeder Messung zusätzlich eine Filterprobe gesammelt. Dazu wurde ein zuvor ausgeheizter Quarzfaserfilter (Munktell) mit einem konstanten Fluss von einem Liter pro Minute durchströmt. Für die verwendeten Filter wird ein Abscheidegrad von 99.998% vom Hersteller angegeben. Die Filterproben wurden dann einer gravimetrischen Analyse unterzogen und anschließend für die detaillierte Untersuchung mittels EC/OC-Analyse und Signatur-Analyse verwendet.

5.2.3.4 Übersicht der Messtechnik

In Abbildung 64 ist ein Fluss-Schema der für die Abgas-Emissionsmessungen verwendeten Messtechnik dargestellt, in Tabelle 16 ist eine Übersicht der gemessenen Größen zusammengestellt.

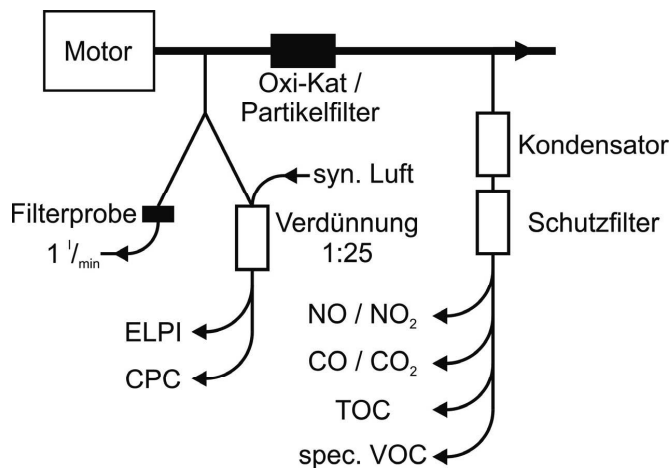


Abbildung 64: Fluss-Schema des Abgasmesssystems für die Untersuchung der Emissionen eines Diesel-PKW bei der Verwendung von Mikroemulsionen.

Messgrößen	
NO / NO <sub>2</sub>	UV-Absorption LIMAS 11, ABB Corp.
CO / CO <sub>2</sub>	IR-Absorption URAS 14, ABB Corp.
Gesamtkohlenwasserstoffe	MicroFID 100, ABB Corp.
Differenzierte Kohlenwasserstoffe	GC-MS-System
Partikel Größenverteilung	Electrical low pressure Impactor / ELPI
Partikel Gesamtzahl	Condensation Particle Counter / CPC
Partikel Zusammensetzung	EC/OC-Analyse

Tabelle 16: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit analysierten Messgrößen bei den Abgasmessungen am Rollenprüfstand der FH Trier.

### 5.2.4 Der WLTP-Zyklus

Zur Zertifizierung der Emissionen von aktuellen Fahrzeugen wird der **Neue Europäische Fahrzyklus** (NEFZ) angewendet. Dieser Zyklus umfasst allerdings nur ein relativ geringes Leistungsspektrum und ist daher nur bedingt als realitätsnah einzustufen (vgl. z.B. [Mittermaier und Klemp, 2004b]).

Aus diesem Grunde wurde der WLTP-Zyklus (**Worldwide Harmonized Light Vehicle Test Procedure**) als neuer, anspruchsvollerer Zertifizierungszyklus entwickelt (siehe z.B. [Demuyne et al., 2012]). Dieser Zyklus kommt mit seinen Leistungsanforderungen dem realen Fahrverhalten wesentlich näher. Aus diesem Grunde wurden die Abgasmessungen mit dem neuen WLTP-Zyklus durchgeführt. Eine Aufzeichnung des Geschwindigkeitsprofils des WLTP-Zyklus ist in Abbildung 65 dargestellt.

Die Gesamtstrecke des WLTP-Zyklus beträgt ca. 23 km, die Gesamtdauer beträgt 1800 Sekunden und die maximale Leistungsanforderung liegt für das Gewicht und den Luftwiderstand des verwendeten Fahrzeugs bei ca. 40 Kilowatt.

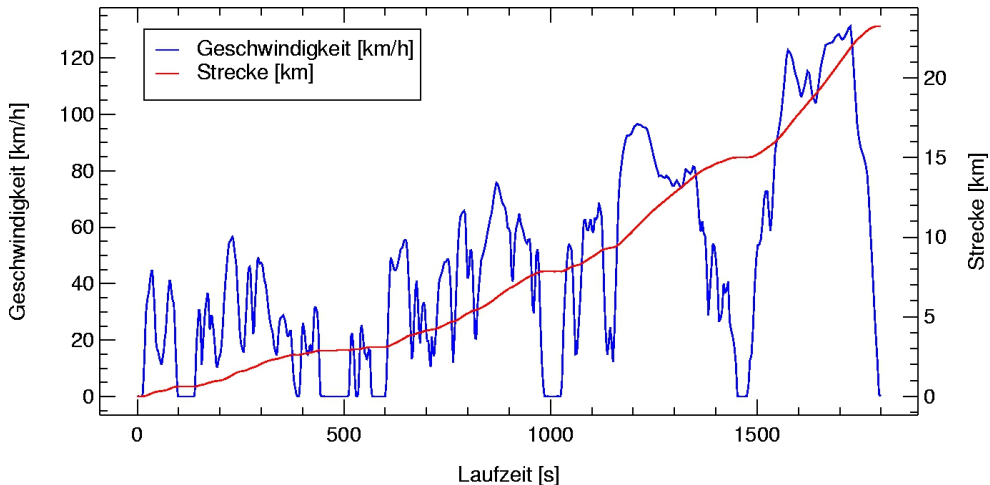


Abbildung 65: Geschwindigkeitsprofil des WLTP-Zyklus.

Der Fahrzyklus wurde im Rahmen dieser Untersuchung nicht automatisch abgefahren. Der Fahrer stellt hier also einen potenziellen Unsicherheitsfaktor dar. Ein Vergleich der einzelnen Geschwindigkeitsprofile zeigte aber eine Abweichung von weniger als 5%. Für den Vergleich der einzelnen Kraftstoffe wurde weiterhin über mehrere Messungen pro Kraftstoff gemittelt, so dass für diesen Vergleich fahrerbedingte Unsicherheiten nicht von Relevanz sind.

### 5.2.5 Verbrauchsmessungen

Aus den  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen jeder Einzelmessung wurde mit Hilfe der gemessenen Luftmasse die emittierte Masse an  $\text{CO}_2$  und die kumulierte Gesamtmasse an  $\text{CO}_2$  berechnet. Für jeden der getesteten Kraftstoffe wurde dann der Mittelwert der emittierten Massen berechnet. Für den Vergleich der Kraftstoffe wurden die Warmstart- und die Kaltstart-Messungen verwendet.

Die Verbrauchsermittlung erfolgte hier auf Basis der Messung der emittierten CO<sub>2</sub>-Masse. Bei den klassischen Kraftstoffen kann die CO<sub>2</sub>-Masse in die entsprechende Menge flüssigen Kraftstoffs umgerechnet werden. Bei den Mikroemulsionen sind neben Diesel bzw. GTL zusätzlich Tenside und andere Hilfsstoffe sowie Wasser enthalten. Bei der Verbrauchsmessung mittels emittierter CO<sub>2</sub>-Masse wird das Wasser nicht erfasst. Die Tenside und Hilfsstoffe haben ein in etwa mit dem von Dieselmotorkraftstoff vergleichbares Verhältnis von emittierter CO<sub>2</sub>-Masse zu flüssigem Kraftstoff, so dass hier in guter Näherung angenommen werden kann, dass aus der emittierten CO<sub>2</sub>-Masse der Verbrauch aller „nicht-Wasser“ Komponenten bestimmt werden kann. Für die Mikroemulsionen wird also bei den im Folgenden dargestellten Verbrauchsangaben der Wasser-Anteil jeweils nicht mit berücksichtigt. So ist auch die Vergleichbarkeit der Verbrauchswerte untereinander gegeben, da das Wasser nicht als Energieträger im Kraftstoff fungiert.

In Abbildung 66 sind die Mittelwerte der kumulierten CO<sub>2</sub>-Emissionen für die verschiedenen Kraftstoffe dargestellt. Hier zeigt sich eine Variationsbreite von 5.06 kg bei Diesel und 5.76 kg bei ME1201.

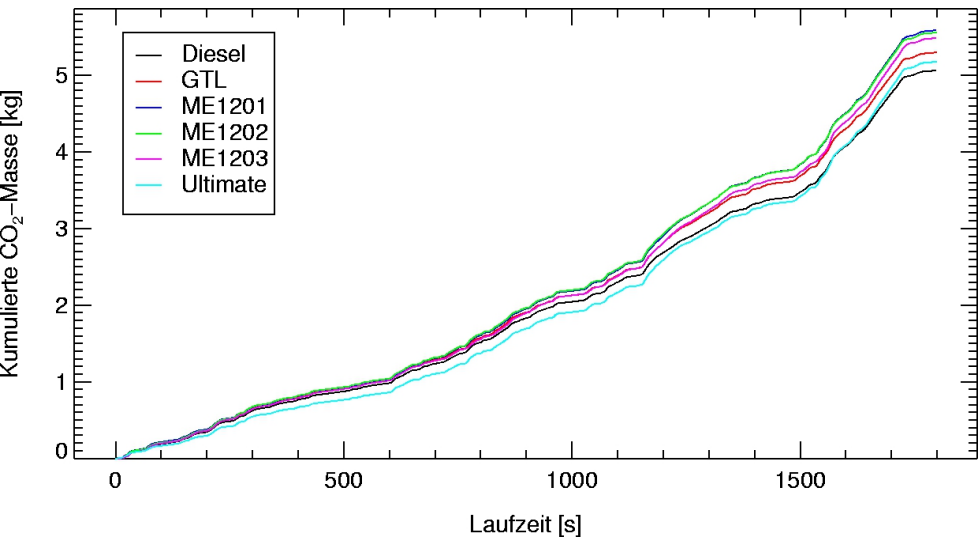


Abbildung 66: Kumulierte CO<sub>2</sub> Emissionen, dargestellt sind die Mittelwerte aus den Messungen der jeweiligen Kraftstoffe.

	Diesel	GTL	ME1201	ME1202	ME1203	Ultimate
CO <sub>2</sub> [kg]	5.06	5.30	5.59	5.56	5.49	5.18
[%]	100	104	110	109	108	102

Tabelle 17: Mittelwerte der kumulierten Massenemissionen von CO<sub>2</sub>.

Bei der emittierten CO<sub>2</sub>-Masse und folglich auch beim Kraftstoffverbrauch zeigt sich nur ein sehr geringer Unterschied der Kraftstoffe. Tendenziell liegt der Verbrauch bei Verwendung der Mikroemulsionen leicht über dem der klassischen Kraftstoffe. Beim Vergleich von Diesel und dem als verbesserten Diesel beworbenen Ultimate Diesel zeigt sich sogar ein minimaler Verbrauchsvorteil für den normalen Diesel-Kraftstoff.

5.2.6 Reduktionspotentiale bei den Stickoxiden

Analog zu den CO<sub>2</sub>-Messungen wurden auch bei den Stickoxiden aus den sekunden aufgelösten Konzentrationsmessungen Massenemissionen berechnet und die gemittelten Werte der einzelnen Kraftstoffe verglichen. Da NO und NO<sub>2</sub> im Rahmen dieser Messungen einzeln und nicht als „Gesamt-NO<sub>x</sub>“ gemessen wurden, erfolgte die Berechnung der Massen für NO und NO<sub>2</sub> jeweils separat<sup>23</sup>. Ein Überblick der für die einzelnen Kraftstoffe gemittelten NO-Messungen ist in Abbildung 67 dargestellt. In Abbildung 68 ist der Überblick für NO<sub>2</sub> dargestellt und in Abbildung 69 wird ein Überblick über die „Gesamt-NO<sub>x</sub>“ Massenemissionen gegeben.

Die NO-Emissionen von konventionellem Diesel, Ultimate-Diesel und auch GTL unterscheiden sich nicht messbar. Diese Kraftstoffe sind chemisch sehr ähnlich, und die Motorsteuerung und auch das Abgasnachbehandlungssystem sind für derartige Kraftstoffe optimiert worden.

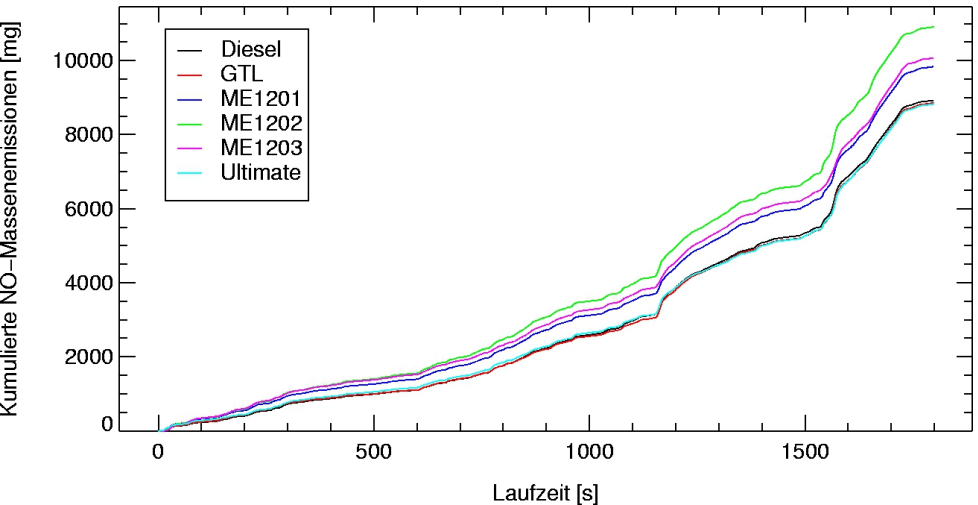


Abbildung 67: Kumulierte Massenemissionen von NO, dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen der jeweiligen Kraftstoffe.

Hier zeigen die Mikroemulsionen höhere NO Emissionen als die konventionellen Kraftstoffe (siehe Tabelle 18). Bei den in Abbildung 67 dargestellten Werten handelt es sich um die gemittelten Emissionen der jeweiligen Einzelmessungen. Die Unsicherheit der verwendeten Messgeräte liegt unter 5%, so dass die beobachteten Unterschiede als signifikant betrachtet werden können.

Tabelle 18: Mittelwerte der kumulierten Massenemissionen von NO

	Diesel	GTL	ME1201	ME1202	ME1203	Ultimate
NO [mg]	8927	8858	9836	10909	10069	8831
[%]	100	99	110	122	112	98

<sup>23</sup> In der Abgasanalytik wurden in der Vergangenheit üblicherweise Geräte eingesetzt, die nur die Summe aus NO und NO<sub>2</sub> als NO<sub>x</sub> messen konnten. In diesen Fällen wurden die gemessenen Konzentrationen anhand der (höheren) Dichte von NO<sub>2</sub> in Massenemissionen umgerechnet.

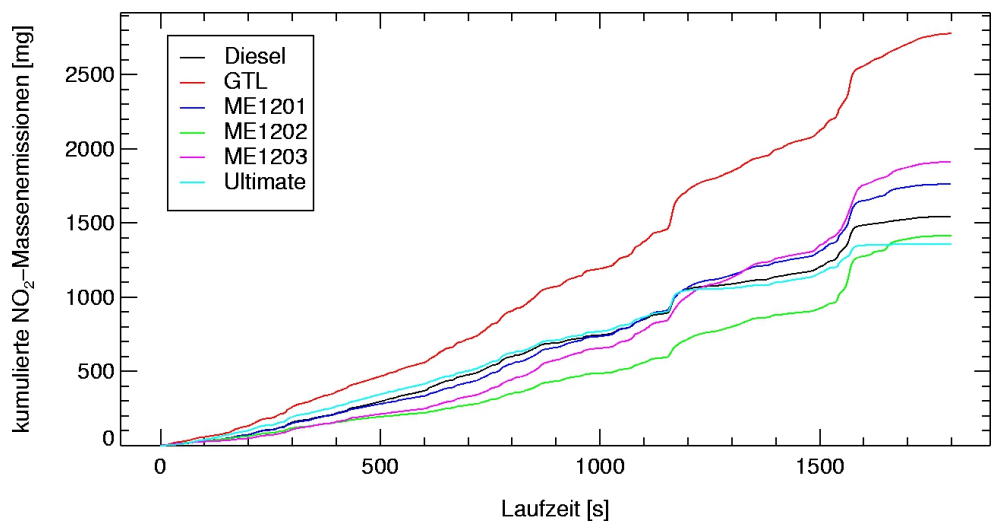


Abbildung 68: Kumulierte Massenemissionen von NO<sub>2</sub>, dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen der jeweiligen Kraftstoffe.

Ein anderes Bild zeigt sich bei den in Abbildung 68 und Tabelle 19 dargestellten kumulierten NO<sub>2</sub>-Massenemissionen. Ultimate-Diesel zeigt gegenüber Diesel leicht verringerte Emissionen, wohingegen GTL mit großem Abstand die höchsten Emissionen aufweist. Die Emissionen der Mikroemulsion liegen, mit Ausnahme von ME1202, leicht über denen von Diesel.

Tabelle 19: Mittelwerte der kumulierten Massenemissionen von NO<sub>2</sub>.

	Diesel	GTL	ME1201	ME1202	ME1203	Ultimate
NO <sub>2</sub> [mg]	1544	2779	1763	1416	1913	1358
[%]	100	179	114	91	123	87

Die NO<sub>2</sub>-Emissionen sind nicht in erster Linie auf direkte Emissionen aus der Verbrennung im Motor zurückzuführen. Im Oxidationskatalysator wird das NO<sub>2</sub> bei der Einstellung des temperaturabhängigen Gleichgewichts von NO und NO<sub>2</sub> gebildet. Das Verhältnis der Emissionen von NO zu NO<sub>2</sub> ist daher von der Katalysatortemperatur, der Umsetzungseffizienz des Katalysators und vom verwendeten Katalysatormaterial abhängig (siehe z.B. [Klemp et al., 2012]). Für die Zulassung und Zertifizierung von Kraftfahrzeugen ist die Konversionsrate unerheblich, da nur die Gesamt-Stickoxid-Emissionen (NO<sub>x</sub>) als Summe aus NO und NO<sub>2</sub> reglementiert sind. Bei den in Abbildung 68 dargestellten Ergebnissen zeigt sich, dass die großen beobachteten Unterschiede in erster Linie auf eine unterschiedliche Konversionseffizienz des Katalysators infolge des zusätzlichen Wassergehalts der Mikroemulsionen zurückzuführen sind. Der Einfluss der Kraftstoffe auf die Umsetzungseffizienz des Katalysators wird in Abschnitt 5.2.7 näher erläutert.

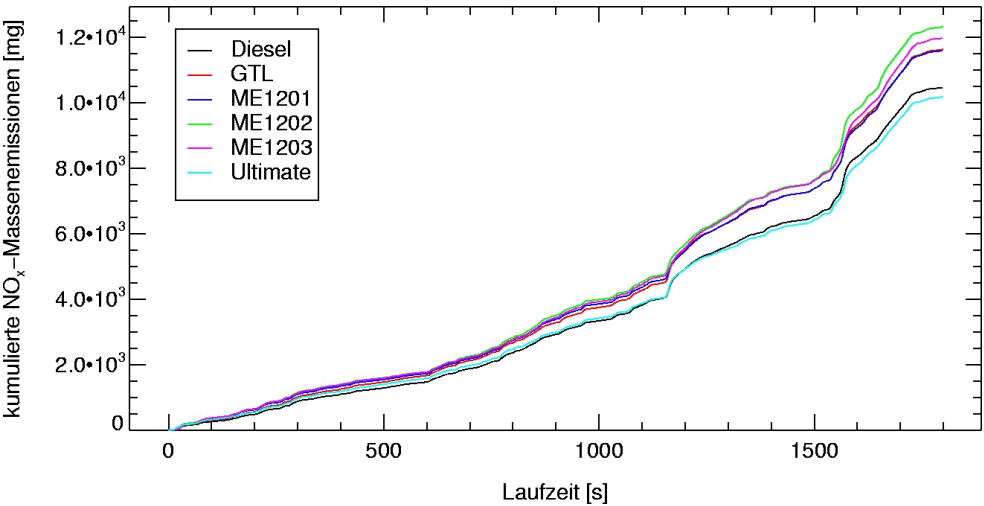


Abbildung 69: Kumulierte Massenemissionen von NO<sub>x</sub>, dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen der jeweiligen Kraftstoffe.

	Diesel	GTL	ME1201	ME1202	ME1203	Ultimate
NO <sub>x</sub> [mg]	10472	11638	11599	12325	11982	10189
[%]	100	111	110	117	114	97

Tabelle 20: Mittelwerte der kumulierten Massenemissionen von NO<sub>x</sub>.

Die in Abbildung 69 und Tabelle 20 dargestellten NO<sub>x</sub>-Emissionen zeigen wieder ein ähnliches Verhalten wie die in Abbildung 67 dargestellten NO-Emissionen. Diesel und Ultimate-Diesel haben wieder die geringsten Emissionen und liegen näherungsweise gleichauf. Aufgrund der hohen NO<sub>2</sub>-Emission liegt GTL bei den NO<sub>x</sub>-Werten im gleichen Bereich wie die untersuchten Mikroemulsionen.

Anhand der hier vorgestellten Messungen lässt sich belegen, dass die Verwendung von Wasser-Diesel-Mikroemulsionen zur Emissionsreduzierung nicht ohne deutliche Modifikationen des Fahrzeugs möglich ist. Im Rahmen der hier vorgestellten Messungen konnten für ein Fahrzeug im Serienzustand keine Reduktionspotentiale bei den Stickoxiden nachgewiesen werden.

### 5.2.7 CO-Messungen

Die CO-Messungen dienen in erster Linie als Maß für die Umsetzungseffizienz des Katalysators. Eine Übersicht der CO-Emissionen ist in Abbildung 70 dargestellt. Für Diesel erreicht der Katalysator bereits nach knapp 100 Sekunden eine Reduktion der CO-Konzentrationen auf 10% des Maximalwertes (Ende der Kaltstartphase). Danach ist nur noch ein geringer „CO-Schlupf“ zu beobachten. Bei den Mikroemulsionen dagegen dauert es deutlich länger, bis die CO-Konzentrationen auf 10% des Maximalwertes reduziert werden. Bei den Mikroemulsionen ME1202 und ME1203 lassen sich sogar nach 600 Sekunden noch deutlich erhöhte CO-Peaks beobachten. Dies zeigt, dass die Mikroemulsionen die Umsetzungseffizienz des Katalysators erheblich herabsetzen.

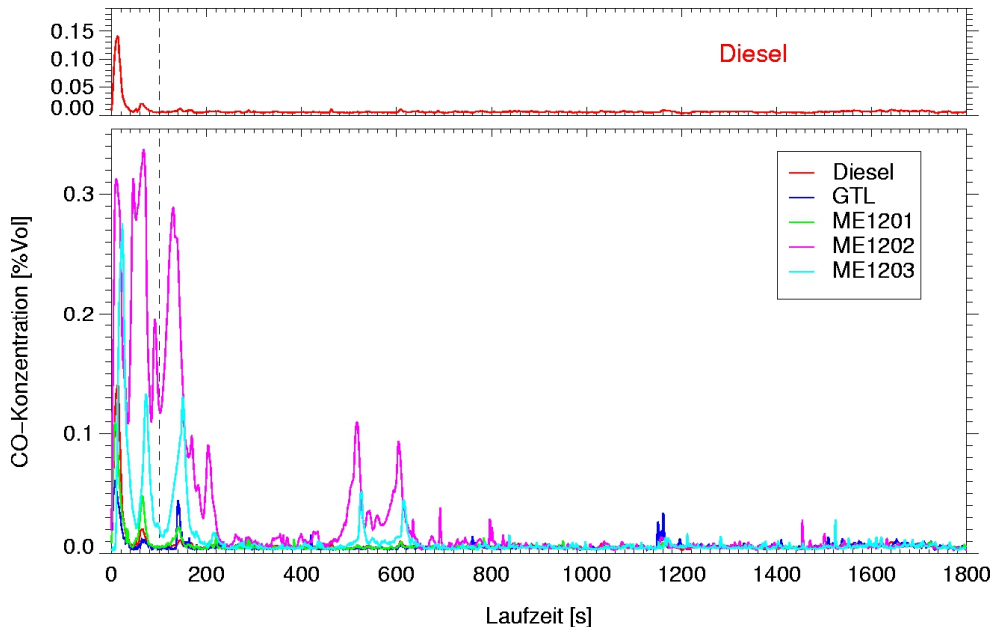


Abbildung 70: CO-Konzentrationen, dargestellt sind die Kaltstart-Messungen der jeweiligen Kraftstoffe. Im oberen Teil ist der Konzentrationsverlauf von Diesel zur besseren Übersichtlichkeit einzeln dargestellt, für Ultimate wurde keine Kaltstart-Messung durchgeführt.

### 5.2.8 TOC-Messungen

Bei den sekundenau aufgelösten TOC-Messungen zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den CO-Emissionen. Bei den konventionellen Kraftstoffen erreicht der Katalysator schon nach etwa 100 Sekunden seine volle Umsetzungseffizienz und bei den Mikroemulsionen lassen sich auch nach 500 Sekunden noch deutliche Emissionspeaks beobachten. Eine Übersicht ist in Abbildung 71 dargestellt.



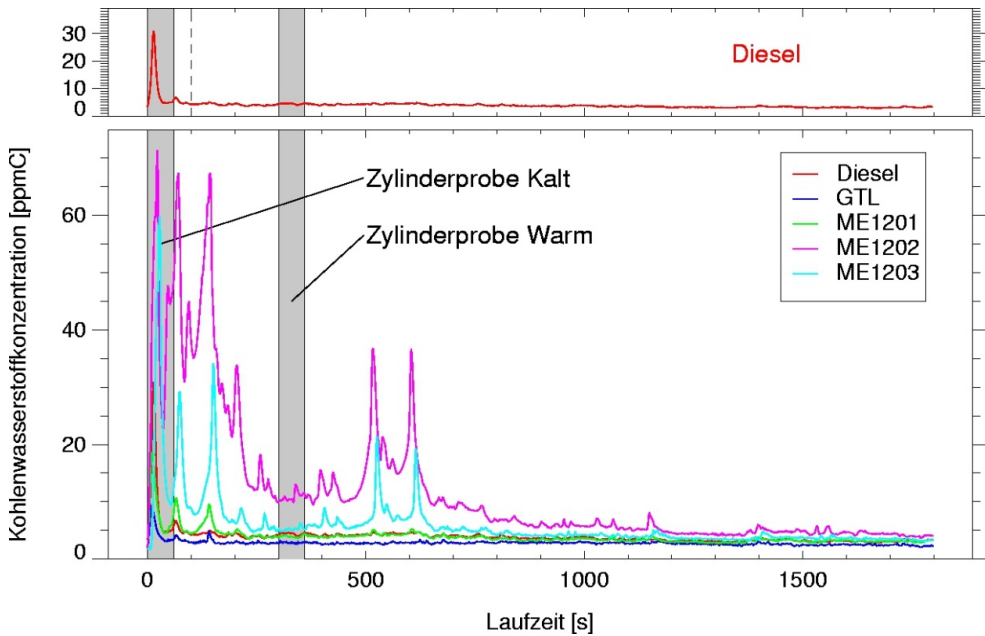


Abbildung 71: Kohlenwasserstoffkonzentrationen der Kaltstartmessungen, im oberen Teil ist der Konzentrationsverlauf von Diesel zur besseren Übersichtlichkeit einzeln dargestellt, für Ultimate wurde keine Kaltstartmessung durchgeführt.

### 5.2.9 GCMS-Messungen

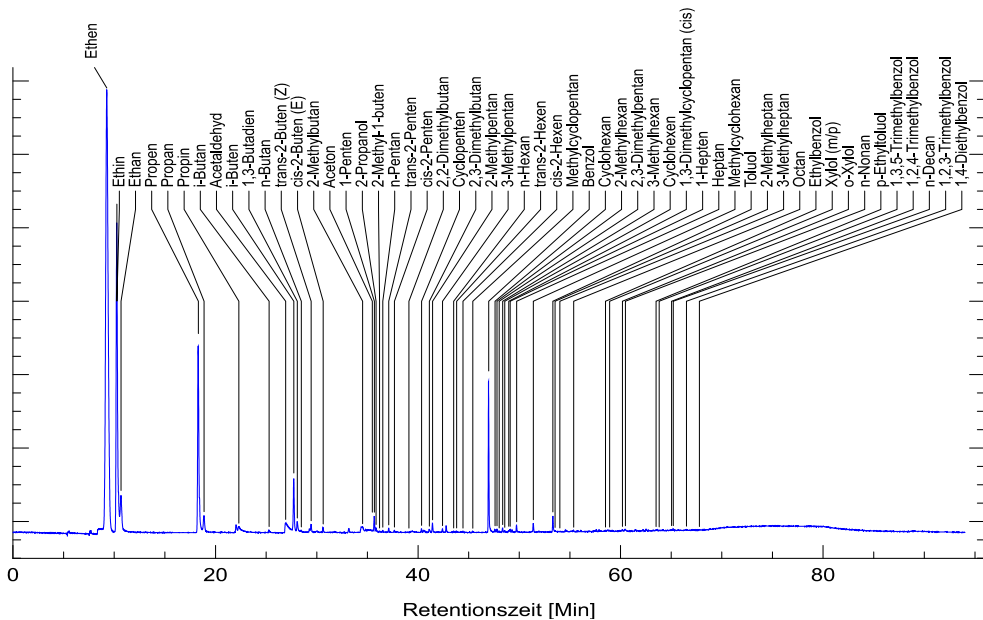


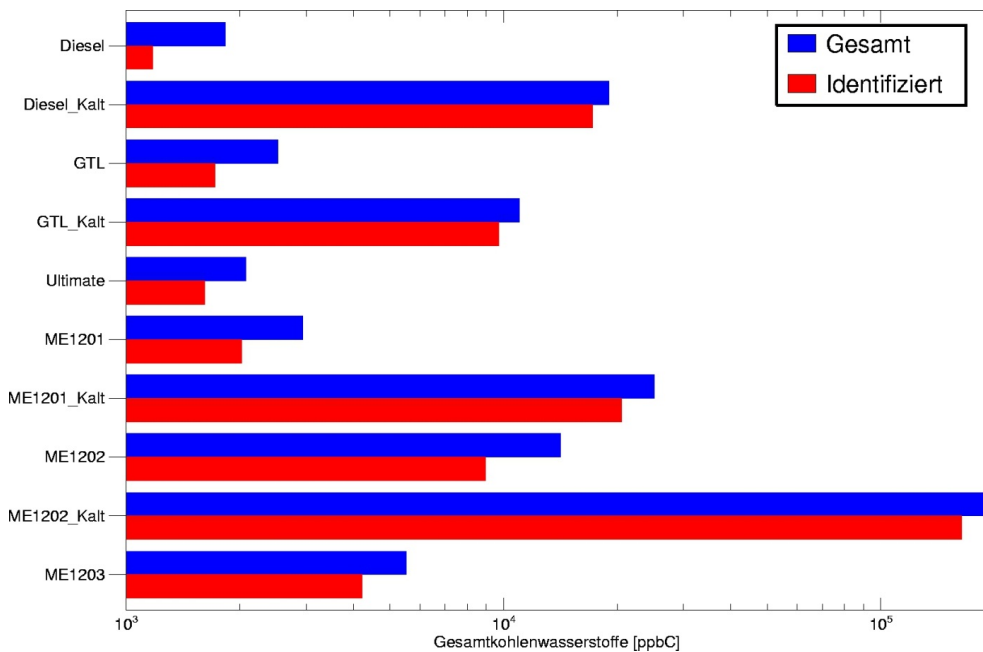
Abbildung 72: Typisches Chromatogramm einer Diesel-Kaltstart-Probe (Eine Aufstellung aller gemessenen Substanzen findet sich im Anhang A.1.).

### 5.2.9.1 Abgasemissionen

Zusätzlich zu den kontinuierlichen VOC-Messungen mit dem TOC wurden diskontinuierliche Behälterproben zur spezifischen Analyse im Labor gesammelt. Ein typisches Chromatogramm ist in Abbildung 72 dargestellt.

Die für die Vermessung der VOCs verwendeten Behälter wurden immer nach dem gleichen Prozedere während gleicher Abschnitte des Prüfzyklus gesammelt. Die Resultate der Analysen sind daher auch untereinander vergleichbar. Die Bereiche der Zylinderprobensammlung sind in Abbildung 71 markiert. Die als „warm“ bezeichneten Proben wurden bei Laufzeiten zwischen 300 und 360 Sekunden gesammelt. Bei den Kaltstart-Messungen wurde zusätzlich eine Probe direkt beim Start des Zyklus gesammelt („Zylinderprobe Kalt“).

Analog zu den TOC-Messungen zeigen auch die spezifischen VOC-Messungen eine deutliche Zunahme der Gesamt-VOC Emissionen bei Verwendung der Mikroemulsionen. Eine Übersicht ist in Abbildung 73 dargestellt. Die blauen Balken („Gesamt“) wurden aus der Gesamtfläche aller Peaks im Chromatogramm ermittelt, die roten Balken („Identifiziert“) beziehen sich nur auf die bei der Auswertung identifizierten und zugeordneten Peaks.



**Abbildung 73:** GC-MS-Messungen: Gesamtkohlenwasserstoffe, dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen der jeweiligen Kraftstoffe sowie die Kaltstart-Messungen in logarithmischer Skalierung.

Wie schon bei den TOC-Resultaten gezeigt, liegen die Emissionen von Diesel, GTL und Ultimate-Diesel recht nahe zusammen. Die Emissionen im Kaltstart liegen um fast eine Größenordnung über den Werten bei betriebswarmem Katalysator. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen aus den TOC-

Messungen, bei denen auch ein Faktor 10 zwischen den maximalen Emissionen bei kaltem Katalysator und den Emissionen bei betriebswarmem Katalysator lag.

Die Emissionen der GTL-Mikroemulsion (ME1201) liegen fast gleichauf mit den Werten der konventionellen Kraftstoffe. Die Emissionen von ME1202 und ME1203 liegen im betriebswarmen Zustand auf dem Niveau der anderen Kraftstoffe beim Kaltstart. Im Kaltstart liegen sie nochmals eine Größenordnung darüber.

Neben den Gesamtkohlenwasserstoffen, wie sie bei den TOC-Messungen erfasst werden, lassen sich mit Hilfe der GC-MS-Analysen auch die spezifischen Emissionszusammensetzungen der verschiedenen Kraftstoffe untersuchen. Hier konnten zwischen 70 und 90% der Peaks im Chromatogramm identifiziert und zugeordnet werden. Die luftchemischen Folgen von geänderten Emissionen aus dem Straßenverkehr wurden in Abschnitt 5.1.2.4.1 modellmäßig untersucht.

Da der Einsatz der Mikroemulsionen, wie in Abschnitt 5.2.7 bereits herausgestellt, einen deutlichen Einfluss auf die Umsetzungseffizienz des Katalysators haben kann, muss hier also auch der Einfluss auf die Emissionen möglicherweise gesundheitsgefährdender Substanzen betrachtet werden.

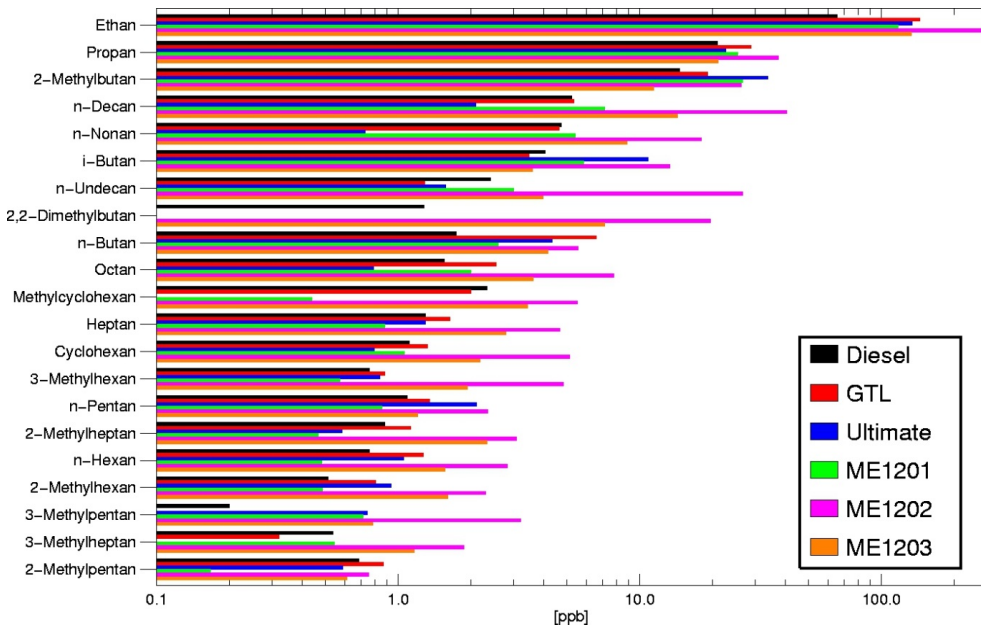


Abbildung 74: GCMS-Analyse der Alkan-Emissionen, dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen der jeweiligen Kraftstoffe bei betriebswarmem Katalysator in logarithmischer Skalierung.

Die in Abbildung 74 dargestellte Übersicht der Alkan-Emissionen zeigt grundsätzlich einen ähnlichen Trend wie die Gesamt-VOC-Emissionen. Bei den Hauptkomponenten wie Ethan und 2-Methylbutan zeigen sich eher geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Kraftstoffen. Aber gerade bei den Alkanen mit größerer Kettenlänge wie n-Decan und n-Undecan zeigt sich, dass hier bei den Mikroemulsionen deutlich höhere Emissionen auftreten.

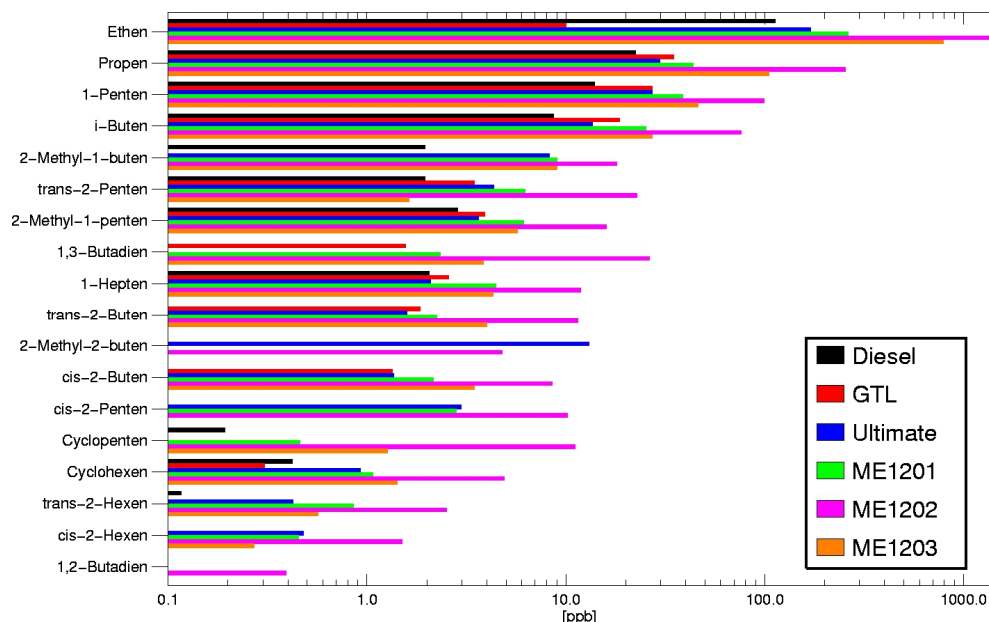


Abbildung 75: GCMS-Analyse der Alken-Emissionen, dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen der jeweiligen Kraftstoffe bei betriebswarmem Katalysator in logarithmischer Skalierung.

Die in Abbildung 75 dargestellte Übersicht der Alken-Emissionen zeigt Ethen, Propen und 1-Penten als Hauptkomponenten. Es zeigen sich aber auch bei den Mikroemulsionen erhöhte Propen-Emissionen, sowie bei ME1202 auch Emissionen von 1,3-Butadien, welches von der deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (BGI/GUV-I 504-40d) als kanzerogen eingestuft ist.

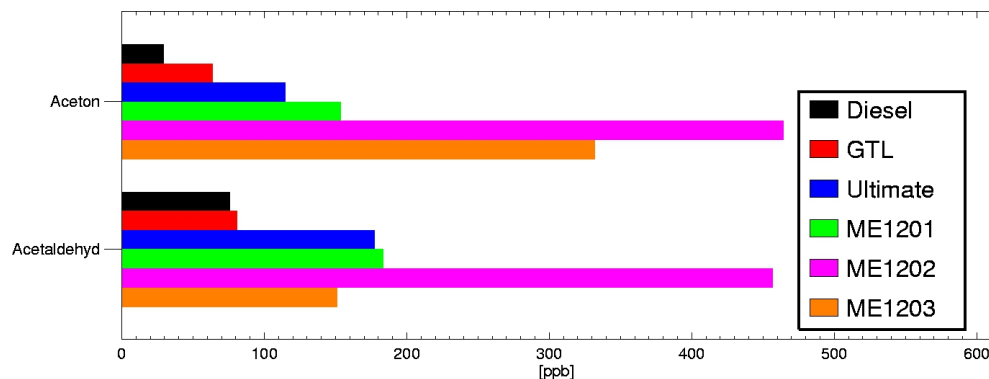
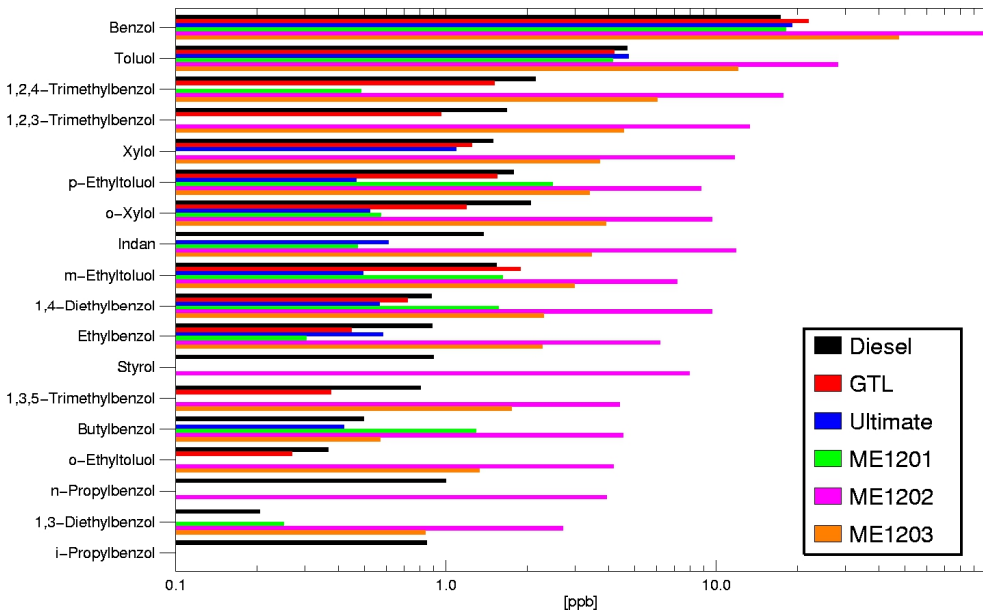


Abbildung 76: GCMS-Analyse der Acetaldehyd- und Aceton-Emissionen, dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen der jeweiligen Kraftstoffe bei betriebswarmem Katalysator.

Als prominente oxigenierte Substanzen sind die Emissionen von Acetaldehyd und Aceton in Abbildung 76 dargestellt. Bei den Gesamtkohlenwasserstoffen liegen die konventionellen Kraftstoffe in etwa gleichauf. Bei Acetaldehyd und Aceton zeigt Ultimate jedoch höhere Emissionen, die eher mit denen der Mikroemulsionen gleichauf liegen. ME1201 und ME1203 zeigen gegenüber Diesel mehr als

doppelt so große Emissionen. ME1202 übersteigt die Diesel-Emissionen sogar um den Faktor fünf. Die luftchemischen Konsequenzen der Emissionen erhöhter Anteile von oxigenierten Substanzen werden in Abschnitt 5.1.2.4.1 näher betrachtet.

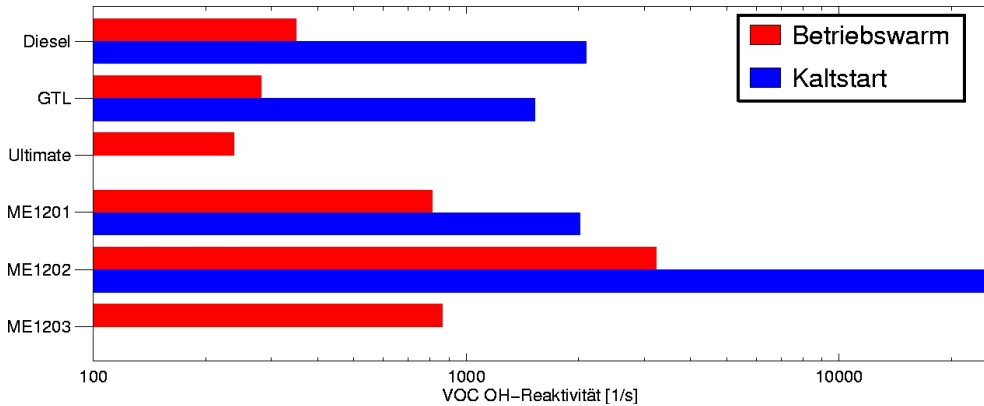


**Abbildung 77:** GCMS-Analyse der Aromaten-Emissionen, dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen der jeweiligen Kraftstoffe mit betriebswarmem Katalysator in logarithmischer Skalierung.

Die in Abbildung 77 dargestellten Emissionen der Aromaten zeigen Benzol als Hauptkomponente, aber besonders bei den Mikroemulsionen werden auch höhere Aromaten gefunden. Es zeigt sich, dass die GTL-basierte Mikroemulsion ME1201 mit den konventionellen Kraftstoffen in etwa gleichauf liegt. Die beiden dieselbasierten Mikroemulsionen zeigen dagegen deutlich höhere Emissionen. Gerade bei den höheren Aromaten wird dieser Unterschied besonders groß und hier betrifft die Erhöhung der Emissionen nicht nur die auch bei den anderen Parametern problematische Mikroemulsion ME1202 mit 20% Wassergehalt, sondern auch die sonst oft relativ gut abschneidende Mikroemulsion ME1203 mit 10% Wassergehalt.

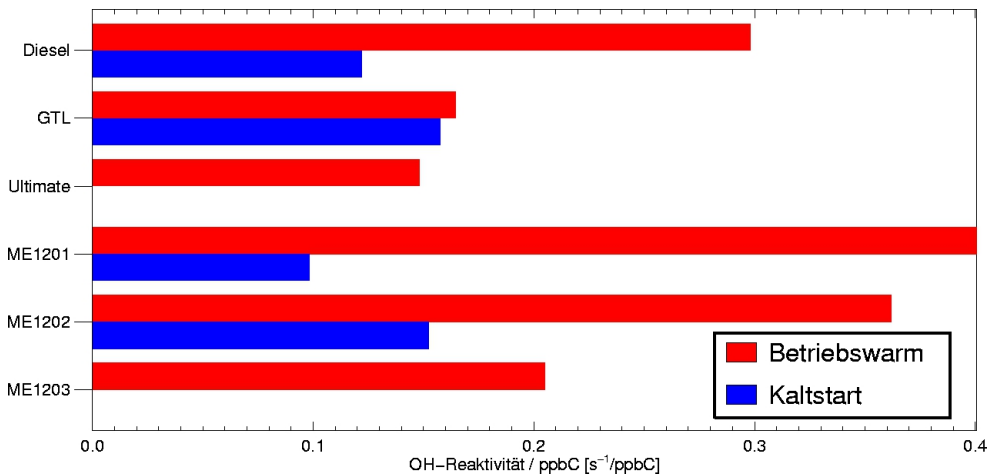
Die erhöhten Emissionen der Aromaten sind besonders problematisch, da die meisten dieser Substanzen als gesundheitsgefährdend gelten. Benzol ist sogar als kanzerogen eingestuft und als Grenzwert wurde ein maximaler Jahresmittelwert von  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  festgelegt (2008/50/EG, 39. BImSchV).

Wie in Abschnitt 5.1.2.5 gezeigt, konnten die VOC-Emissionen von dieselbetriebenen PKW bisher vernachlässigt werden. Die hier vorgestellten VOC-Messungen der Mikroemulsionen liegen aber um einen Faktor 3 bis 10 über denen des konventionellen Diesels. Bisher konnten die VOC-Emissionen der dieselbetriebenen PKW gegenüber den um einen Faktor 10 größeren VOC-Emissionen der benzinbetriebenen PKW vernachlässigt werden. Bei einer flächendeckenden Einführung von Mikroemulsionen als Alternative zum Diesel könnten die Emissionen dann aber nicht mehr vernachlässigt werden.



**Abbildung 78:** Übersicht der resultierenden OH-Reaktivitäten, dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen der jeweiligen Kraftstoffe in logarithmischer Skalierung. Für Ultimate und ME1203 wurden keine Kaltstart-Messungen durchgeführt.

Für die weiteren Reaktionen in der Atmosphäre ist die OH-Reaktivität der Abgasemissionen eine entscheidende Größe (siehe hierzu auch Abschnitt 4.4.1 und 5.1.2.4.1). Die Übersicht in Abbildung 78 zeigt für die OH-Reaktivität einen ähnlichen Trend wie für die Gesamtkohlenwasserstoffe.

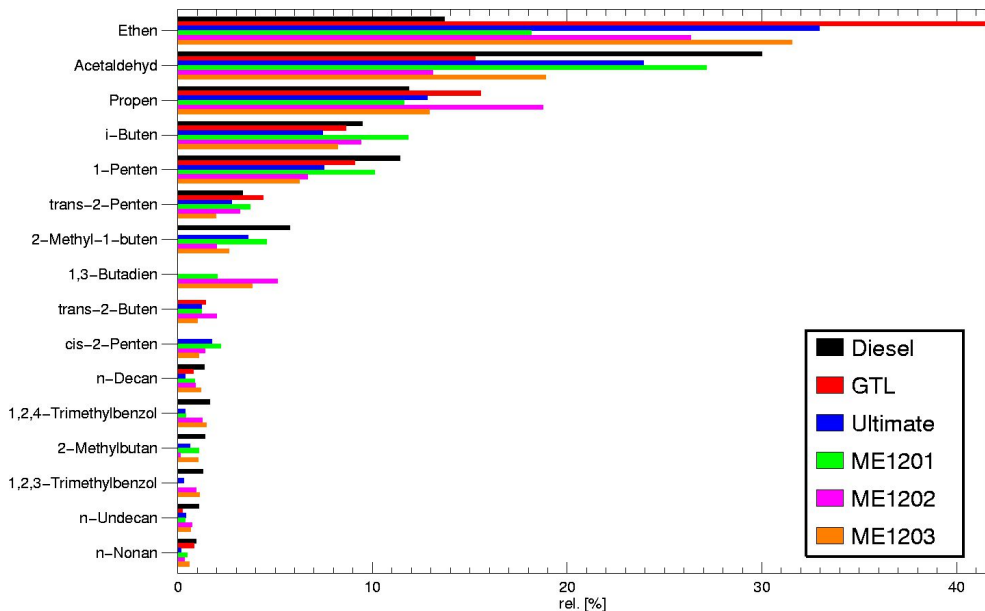


**Abbildung 79:** Relative OH-Reaktivität, dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen der jeweiligen Kraftstoffe. Für Ultimate und ME1203 wurden keine Kaltstart-Messungen durchgeführt.

In Abbildung 79 ist die relative Reaktivität der Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe dargestellt. Die anhand der GCMS-Messungen bestimmte Reaktivität kann so mit den Gesamtkohlenwasserstoff-Emissionen und auch mit den TOC-Messungen in Beziehung gesetzt werden. Auch hier weisen GTL und Diesel die geringsten relativen Reaktivitäten auf.

Es zeigt sich auch, dass in der Kaltstartphase mit reduzierter Katalysator-Performance in den meisten Fällen eine deutlich erhöhte relative Reaktivität gefunden wird. Auffällig ist hier die hohe Reaktivität der GTL-Kaltstart-Emissionen sowie der Ultimate Emissionen. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen,

dass die in den aktuellen Abgasnormen für Diesel-PKW festgelegten Grenzwerte immer auf das Emissionsverhalten von konventionellem Diesel bezogen waren.

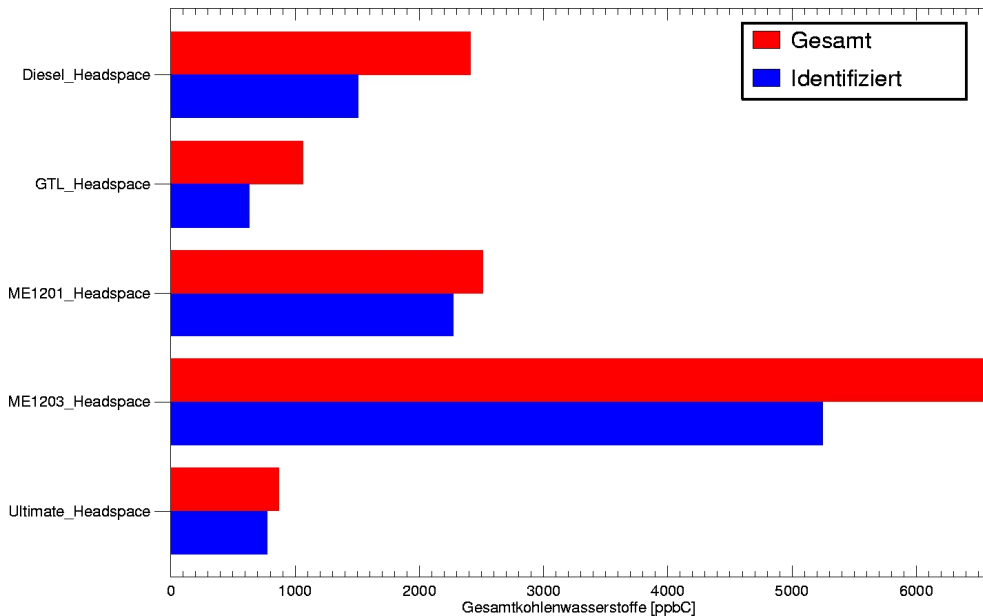


**Abbildung 80:** Übersicht der Anteile an der Gesamtreaktivität der jeweiligen Kraftstoffe, gemittelt für die Messungen der verschiedenen Kraftstoffe bei betriebswarmem Katalysator. Die Substanzen sind nach den höchsten Gesamtanteilen sortiert.

In Abbildung 80 sind die Anteile der verschiedenen Substanzen an der Gesamtreaktivität der Abgasprobe der jeweiligen Kraftstoffe dargestellt. Hier zeigt sich, dass die Mikroemulsionen zwar gegenüber den anderen Kraftstoffen eine deutlich erhöhte Gesamtreaktivität zeigen, aber die relativen Beiträge der Hauptkomponenten Ethen, Acetaldehyd und Propen liegen in ähnlichen Dimensionen wie bei Diesel. Auffällig ist nur der bei allen Mikroemulsionen gefundene Beitrag von 1,3-Butadien. Diese als kanzerogen eingestufte Substanz wurde bei den Mikroemulsionskraftstoffen in vielfach erhöhter Konzentration gegenüber den anderen Kraftstoffen nachgewiesen.

#### 5.2.9.2 Messung der Verdunstungs-Emissionen der untersuchten Kraftstoffe

Neben der Untersuchung der VOC-Konzentrationen im Abgas wurden auch die Verdunstungs-Emissionen der unverbrannten Kraftstoffe mittels des GC-MS-Systems analysiert. Die Zusammensetzung der flüssigen Kraftstoffe hat nur geringe luftchemische Relevanz, z.B. beim Verschütten der Kraftstoffe während des Betankens. Viel relevanter sind dagegen die Bestandteile der Kraftstoffe, die bei Raumtemperatur in die Gasphase übergehen und dann im Headspace über den Kraftstoffen nachgewiesen werden können.



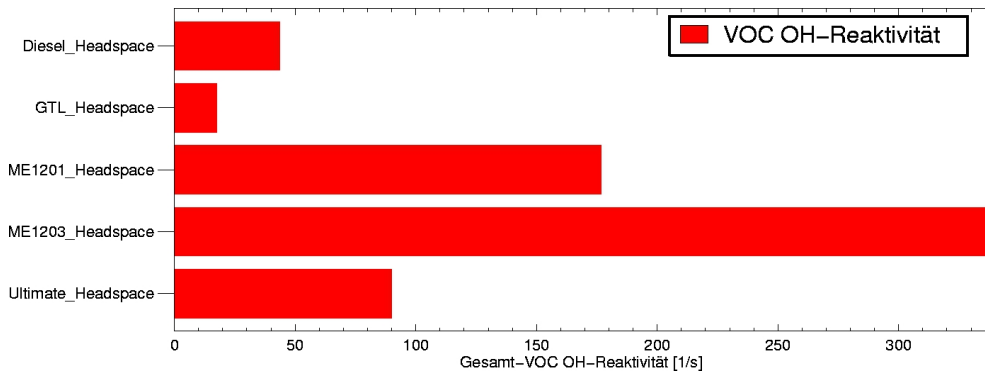
**Abbildung 81: Übersicht der Gesamtkohlenwasserstoffe im Headspace der verschiedenen Kraftstoffe bei konstanten Probennahmebedingungen.**

Die in Abbildung 81 dargestellte Übersicht der Headspace-Messungen umfasst die Substanzen, die bei 23°C Raumtemperatur in der Gasphase oberhalb der Kraftstoffe gefunden werden. Es zeigt sich, dass im GTL und Ultimate Diesel, die gegenüber konventionellem Diesel einen erhöhten Anteil höhersiedender Kohlenwasserstoffe aufweisen, geringere VOC-Gasphasenkonzentrationen gefunden werden. Bei den Mikroemulsionen zeigen sich dagegen erhöhte Konzentrationen. Dies ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass die Mikroemulsionen signifikante Anteile 1-Propanol<sup>24</sup> enthalten.

Für die luftchemische Bewertung der verschiedenen Kraftstoffe ist die Reaktivität gegenüber OH (siehe Abschnitte 4.4.5 und 5.1.2.4.1) relevant. Die in Abbildung 82 dargestellte Übersicht der im Headspace der verschiedenen Kraftstoffe ermittelten Reaktivitäten zeigt bei den Mikroemulsionen deutlich erhöhte Werte.

<sup>24</sup> 1-Propanol wird benötigt, um die Viskosität und den Flammpunkt der Mikroemulsionen möglichst gut an die Werte von Diesel anzupassen [private Mitteilung, L. Menger].

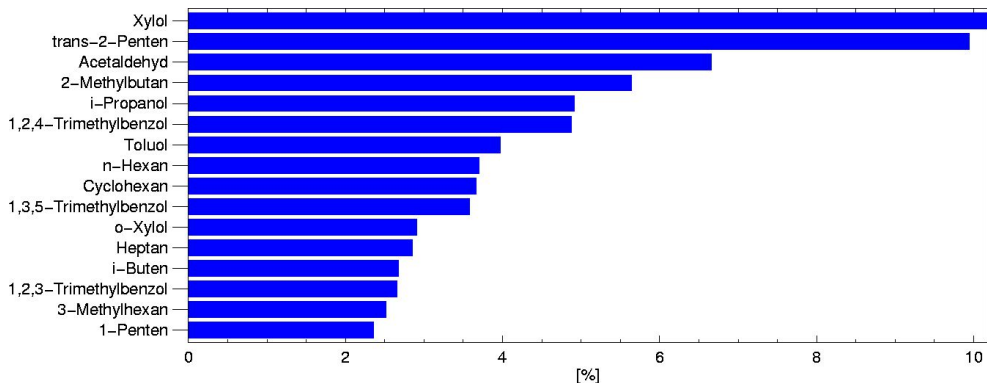




**Abbildung 82: Übersicht der OH-Reaktivität der Kohlenwasserstoffe im Headspace der verschiedenen Kraftstoffe bei konstanten Probennahmebedingungen.**

Wie schon bei den Gesamtkohlenwasserstoffen in Abbildung 81 gezeigt, liegt auch die OH-Reaktivität der im Headspace über den Mikroemulsionen gefundenen Kohlenwasserstoffe deutlich über den Werten der anderen Kraftstoffe. Ein Vergleich mit den Gesamtkohlenwasserstoffen zeigt zudem, dass die Mikroemulsionen eine deutlich höhere Gesamtreaktivität aufweisen.

In Abbildung 83 bis Abbildung 87 wird für jeden der Kraftstoffe eine Übersicht der Anteile an der Gesamtreaktivität für die verschiedenen Substanzen dargestellt.



**Abbildung 83: Diesel Headspace: Anteile der Substanzen an der Gesamtreaktivität.**

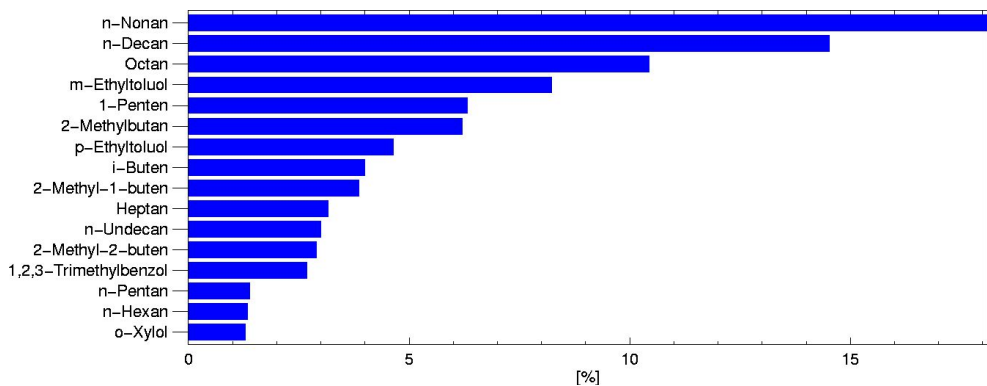


Abbildung 84: GTL Headspace: Anteile der Substanzen an der Gesamtreaktivität.

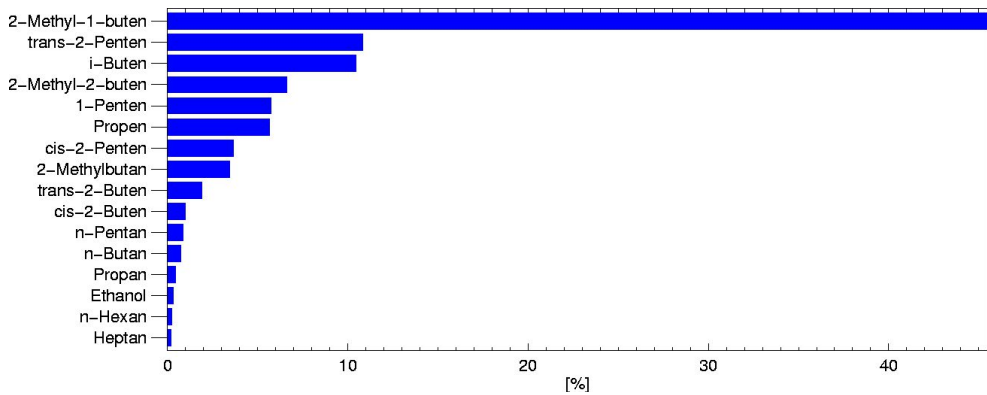


Abbildung 85: Ultimate Headspace: Anteile der Substanzen an der Gesamtreaktivität.

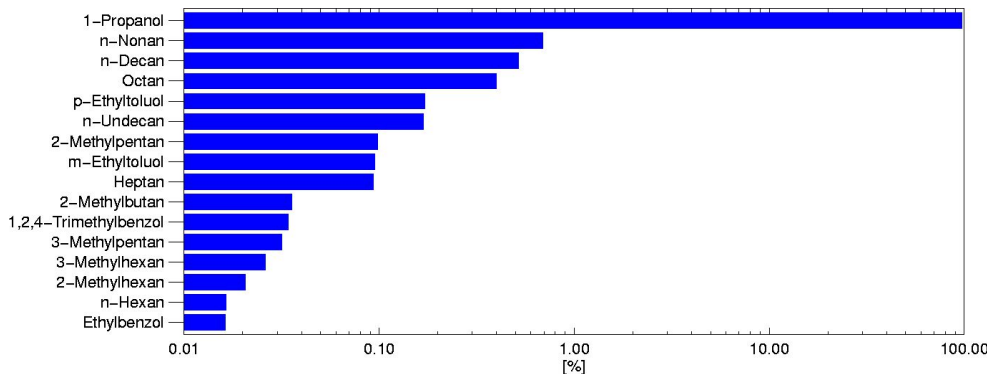


Abbildung 86: ME1201 Headspace: Anteile der Substanzen an der Gesamtreaktivität (logarithmische Darstellung).

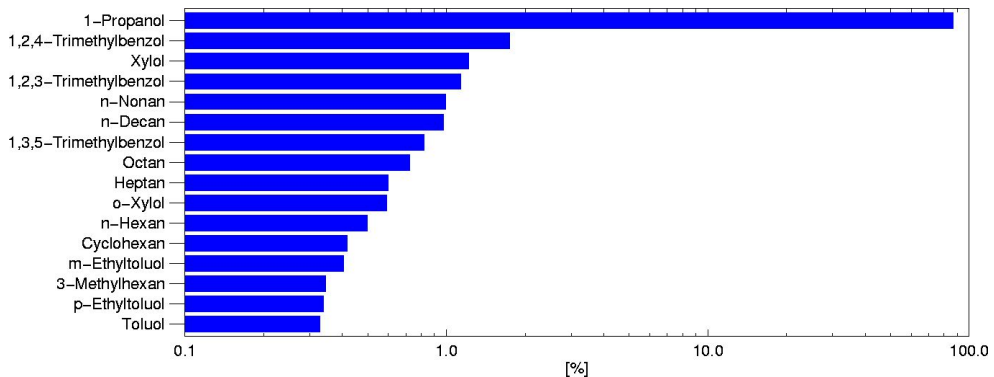


Abbildung 87: ME1203 Headspace: Anteile der Substanzen an der Gesamtreaktivität (logarithmische Darstellung).

Bei den konventionellen Kraftstoffen wird die OH-Reaktivität der Kohlenwasserstoffe im Headspace durch variierende Anteile von Aromaten und langkettigen Kohlenwasserstoffen bestimmt. Obwohl GTL zum Großteil aus Kohlenwasserstoffen besteht, wird die Reaktivität teilweise durch Aromaten bestimmt, da diese eine höhere spezifische Reaktivität aufweisen als die langkettigen Kohlenwasserstoffe. Bei den Mikroemulsionen ist die OH-Reaktivität im Headspace fast ausschließlich auf 1-Propanol zurückzuführen.

### 5.2.9.3 Luftchemische Konsequenzen

Neben den Verbrennungsemissionen werden VOCs aus den Kraftstoffen auch durch Verdunstungsprozesse in die Atmosphäre emittiert. Bei benzinbetriebenen PKW ist dieses Problem bekannt und auch reglementiert und überwacht [Reif und Dietsche, 2011]. Bei dieselbetriebenen PKW wurde dies aufgrund des höheren Siedepunktes des Dieselskraftstoffs bisher als nicht notwendig erachtet. Daher wurden auch nur bei den benzinbetriebenen PKW bisher Maßnahmen ergriffen, um die Verdunstungsverluste z.B. mit Hilfe von Aktivkohlefiltern zu begrenzen.

Bei der Verwendung von Mikroemulsionen mit signifikanten Anteilen von z.B. Propanol sind auch bei Diesel-PKW erhebliche Emissionen zu erwarten. Eine Headspace-Messung bei einer Raumtemperatur von ca. 23°C ergab bei den Mikroemulsionen einen Propanol-Anteil von 80 bis 95%. Die entsprechende Reaktivität im Headspace der Mikroemulsionen lag sogar um etwa eine Größenordnung über der von GTL. Deutliche Einflüsse auf die luftchemischen Abbauprozesse wären die Folge, sofern diesem Problem nicht mit einer technischen Lösung begegnet wird.

Hier wäre als technische Lösung die Ausrüstung der Fahrzeuge mit einem Aktivkohlefilter in der Tankentlüftung, wie es bei benzinbetriebenen PKW Standard ist, denkbar. Die erhöhten Gesamt-VOC-Konzentrationen im Abgas könnten durch eine Anpassung der verwendeten Katalysatoren an den erhöhten Wassergehalt der Mikroemulsionen verringert werden. Eine Einordnung der luftchemischen Konsequenzen aus erhöhten Emissionen von oxigenierten Substanzen findet sich in Abschnitt 5.1.2.4.1.

## 5.2.10 Partikelmessungen

### 5.2.10.1 Hochaufgelöste Messungen

Mittels ELPI und CPC wurde die Partikelkonzentration im Abgas vor dem Partikelfilter mit Sekundenauflösung gemessen. Die von beiden Geräten gemessenen Gesamtpartikelzahlen stimmen, wie in Abbildung 88 beispielhaft an einer Diesel-Abgasmessung gezeigt, gut überein.

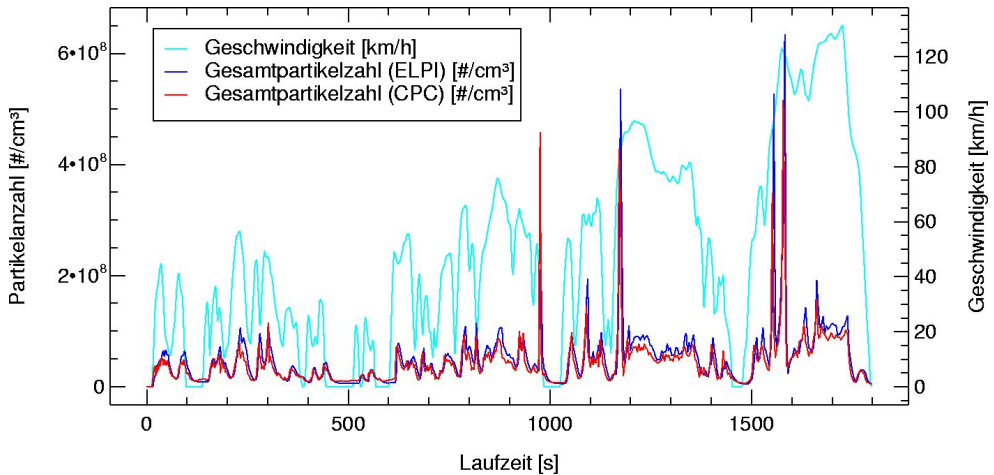


Abbildung 88: Gegenüberstellung der Partikelmessungen von ELPI (blau) und CPC (rot) mit dem Geschwindigkeitsprofil des WLTP Zyklus (cyan).

Die Peaks bei 1180 Sekunden und zwischen 1550 und 1600 Sekunden entsprechen Phasen mit maximaler Beschleunigung bzw. maximaler Leistungsanforderung und maximaler Luftmasse. Für die Partikelemissionen sind diese Beschleunigungsphasen besonders relevant.

Die in Abbildung 89 dargestellten kumulierten Partikelzahlen zeigen ebenfalls bei 1180 und 1600 Sekunden den deutlichen Anstieg der kumulierten Partikelzahlen.

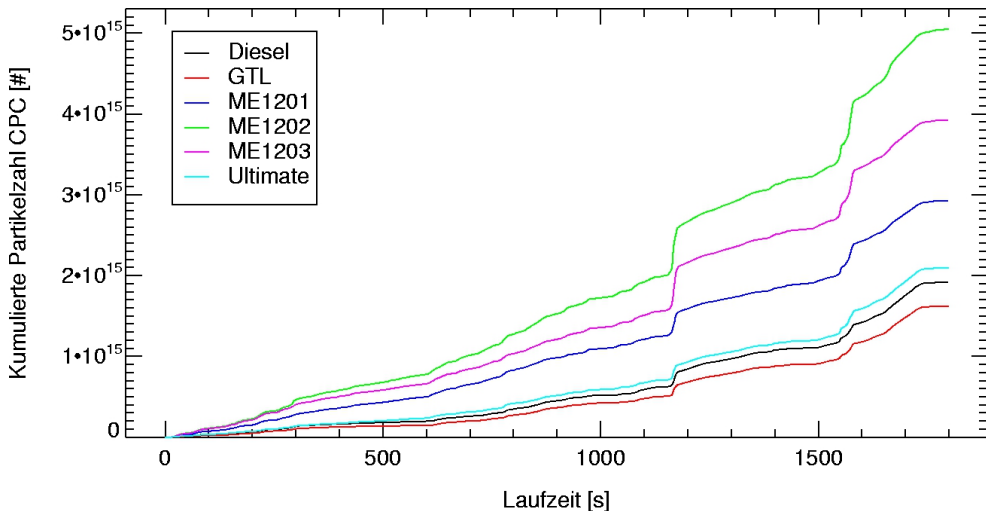


Abbildung 89: Gegenüberstellung der kumulierten Partikelanzahlen für die verschiedenen Kraftstoffe. Dargestellt sind hier für jeden Kraftstoff die Mittelwerte der Einzelmessungen basierend auf den hochaufgelösten CPC-Messungen.

	Diesel	GTL	ME1201	ME1202	ME1203	Ultimate
<b>Gesamt-Partikelzahl [#]</b>	$1.92 \cdot 10^{15}$	$1.62 \cdot 10^{15}$	$2.93 \cdot 10^{15}$	$5.05 \cdot 10^{15}$	$3.93 \cdot 10^{15}$	$2.01 \cdot 10^{15}$
<b>rel. [%]</b>	100	84	152	263	204	109

Tabelle 21: Übersicht der Gesamtpartikelzahlen für die verschiedenen Kraftstoffe.

Der in Abbildung 89 dargestellte Vergleich der Gesamtpartikelemissionen der verschiedenen Kraftstoffe zeigt, dass die „konventionellen“ Kraftstoffe (Diesel, Ultimate und GTL) in ihren Gesamtpartikelzahlen relativ nahe beieinander liegen. Die Partikelemissionen der Mikroemulsionen zeigen deutliche Abweichungen untereinander, liegen aber insgesamt deutlich über den anderen Kraftstoffen. Bei alleiniger Betrachtung der Partikelzahlen scheint die Verwendung von Mikroemulsionen als alternativer Kraftstoff für Diesel-PKW wenig vorteilhaft zu sein.

### 5.2.10.2 Diskontinuierliche Partikelmessungen

Bisher wurden die Emissionsgrenzwerte nicht in Einheiten der Partikel-Anzahl, sondern in Einheiten der Partikel-Masse festgelegt. Ein Vergleich der in Abbildung 90 dargestellten Partikelmassen aus den diskontinuierlich gesammelten Partikelproben zeigt dann auch ein ganz anderes Bild als die Partikel-Anzahlmessungen:

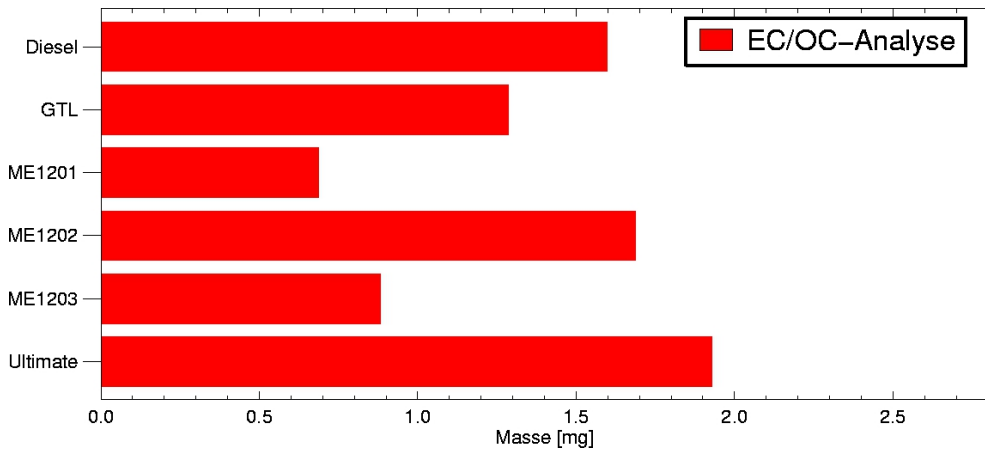


Abbildung 90: Übersicht der Mittelwerte aus den mittels EC/OC-Analyse bestimmten Partikelmassen für die verschiedenen Kraftstoffe.

Mit Ausnahme der 20%igen Mikroemulsion ME1202 liegen die Partikelmassen der Mikroemulsionen deutlich unterhalb der bei den Diesel-Messungen gefundenen Masse. Bei den hier vorgestellten Messungen wurde die Partikelmasse mit Hilfe der EC/OC-Analyse bestimmt. Beim Dieselruß bestehen die Partikel aus einem elementaren Kohlenstoff-Kern mit einem „Coating“ von schwerflüchtigen organischen Substanzen auf der Oberfläche. Die Bestimmung der Kohlenstoff-Masse mittels EC/OC-Analyse ist hier besser geeignet als eine gravimetrische Bestimmung, da hier Probleme wie Unterschiede im Wassergehalt und Unsicherheiten bei der Wägung der Filter für die EC/OC-Analyse nicht relevant sind.

Grundsätzlich zeigen die Messungen, dass die emittierte Partikelmasse bei Verwendung der Mikroemulsionen reduziert wird.

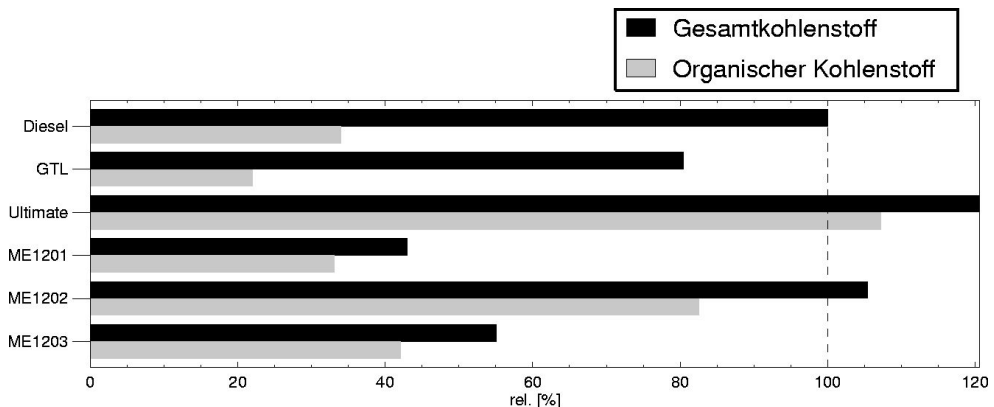


Abbildung 91: Vergleich der Kohlenstoff-Anteile (Gesamtkohlenstoff) und der organischen Anteile. Referenz ist die Gesamtkohlenstoff-Masse von Diesel.

Die Gegenüberstellung des Gesamtkohlenstoff-Gehalts gegenüber den mittels EC/OC-Analyse bestimmten organischen Anteilen in Abbildung 91 zeigt, dass die Reduktion der Partikelmasse bei

den Mikroemulsionen nahezu ausschließlich auf die Reduktion des elementaren Kohlenstoffs zurückzuführen ist.

Zur Einhaltung der aktuell gültigen Emissionsgrenzwerte sind neue Diesel-PKW mit Partikelfiltern ausgerüstet. Damit verliert die Gesamtmasse der emittierten Partikel an Bedeutung. Bei modernen Abgasnachbehandlungssystemen bleibt der Gehalt an organischen Kohlenwasserstoffen (OC-Anteil) der Partikel aber relevant. Dieser Anteil kann im heißen Partikelfilter von den Partikeln „abgeheizt“ werden (siehe Abschnitt 5.3). Eine Übersicht der OC-Massen ist in Abbildung 92 dargestellt.

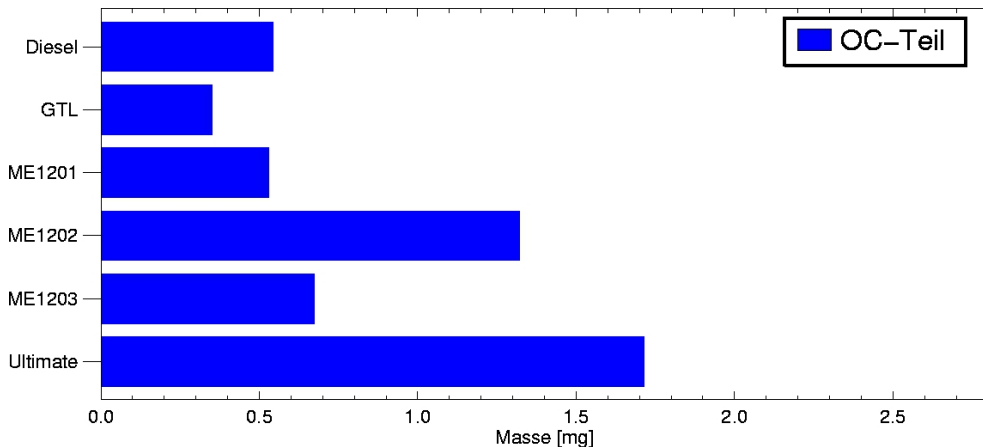


Abbildung 92: OC-Masse der Filterproben.

### 5.2.10.3 Zusammenfassung Partikelemissionen

Die Verwendung von Mikroemulsions-Kraftstoffen führt zu einem Anwachsen der Gesamtpartikelzahl und gleichzeitig zu einer Verringerung der Gesamtpartikelmasse. Anhand der Ergebnisse der EC/OC-Analyse konnte gezeigt werden, dass sich die Zusammensetzung der Partikel bei Verwendung der Mikroemulsionen verändert. Der organische Anteil der Partikel wird durch die Mikroemulsions-Kraftstoffe nur gering beeinflusst. Der Partikel-Kern aus elementarem Kohlenstoff wird dagegen deutlich reduziert. In der Folge muss der Partikelfilter bei Beladung mit den Partikeln aus der Verbrennung von Mikroemulsionen deutlich seltener wieder regeneriert werden. Der „direkte“ Kraftstoffverbrauch verändert sich, wie in Abschnitt 5.2.5 gezeigt, bei der Verwendung der Mikroemulsionen nicht signifikant, aber eine Kraftstoff-Einsparung kann möglicherweise durch die seltenere Regeneration des Partikelfilters erreicht werden.

Die Veränderung der Partikelzusammensetzung führt aber gleichzeitig zu geänderten Anforderungen an das Abgasnachbehandlungssystem. Die in Abschnitt 5.3 beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass das Problem der Emission von organischem Partikel-Coating bei modernen Diesel-Fahrzeugen mit Partikelfilter auch bei der Verwendung von konventionellem Diesel auftritt. Hier ist eine technische Lösung notwendig, unabhängig von den verwendeten Kraftstoffen.

### 5.2.11 Zusammenfassung alternative Kraftstoffe

Die hier vorgestellten Messungen mit den Mikroemulsionen zeigen, dass es nicht zielführend ist, konventionellen Diesel durch Mikroemulsionen ohne weitere technische Modifikationen am

Fahrzeug zu ersetzen. Die möglichen Vorteile bezüglich der Partikelemissionen basieren in erster Linie auf der Möglichkeit einer geänderten Betriebsführung bei der Regenerierung des Partikelfilters. Dies ist aber nicht ohne weitere technische Modifikationen realisierbar und zieht in der Folge auch die Erweiterung des Abgasnachbehandlungssystems um einen zusätzlichen Oxidationskatalysator hinter dem Partikelfilter nach sich. Bei den Stickoxid-Emissionen zeigte sich, dass die bei Messungen an modifizierten Test-Motoren gefundenen Einsparpotentiale mit einem Serien-Motor ohne weitere Optimierung nicht realisiert werden können. Auch die bisher bei Diesel-Fahrzeugen nicht relevanten Verdunstungsemissionen bedürfen bei der Verwendung von Mikroemulsions-Kraftstoffen eines zusätzlichen Aktivkohle-Filters, wie er heute bei benzinbetriebenen PKW standardmäßig eingesetzt wird.

### 5.3 Einfluss von modernen Diesel-PKW mit Diesel-Partikel-Filter auf die Partikelkonzentration in der Umgebung

Bei modernen Diesel-PKW ist die Verwendung eines Diesel-Partikel-Filters (DPF) zur Einhaltung der Emissionsvorschriften mit der Einführung der EURO5-Norm unverzichtbar geworden.

Die Partikelfilter-Systeme halten nicht nur die Partikel zurück, sondern können auch weitere Konsequenzen für das Emissionsverhalten nach sich ziehen. So können gefährliche polyzyklische aromatische Substanzen umgesetzt oder auch reduziert werden [Heeb *et al.*, 2008]. Insbesondere dann, wenn der DPF mit weiteren Abgasnachbehandlungssystemen wie z.B. SCR-Katalysatoren zur Stickoxid-Reduktion kombiniert wird, sind Veränderungen im Emissionsverhalten zu erwarten [Liu *et al.*, 2008].

Gegenstand der im Folgenden vorgestellten Untersuchung war der Einfluss der Emissionen eines modernen Fahrzeugs mit DPF auf die Partikel-Belastung in verkehrsdominierten urbanen Gebieten. Im Rahmen der Untersuchungen zum Test des EC/OC-Systems (siehe Abschnitt 3.3.4) wurde von Kofahl [2012] gezeigt, dass schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe (als Testsubstanz wurde Anthracen verwendet) mit Hilfe des EC/OC-Systems sehr empfindlich in Filterproben nachgewiesen werden können. Die schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe verdampfen beim Aufheizen des Ofens. Im normalen Betriebsmodus des EC/OC-Systems folgt dann im direkt nachgeschalteten und auf 500°C geheizten Katalysator die Oxidation zu CO<sub>2</sub>. Ohne diesen Katalysator kondensieren diese Substanzen an der nächsten kalten Fläche.

Die Bedingungen im DPF eines modernen Diesel-Fahrzeugs sind in gewisser Weise mit den Konditionen der EC/OC-Analyse vergleichbar. Im normalen Betrieb werden die vom Motor emittierten Partikel im DPF gesammelt. Eine Möglichkeit zur Regeneration des Partikelfilters ist das Aufheizen auf Temperaturen von über 550°C, so dass die Rußpartikel zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden. Dies entspricht auch der Hochtemperaturphase in der EC/OC-Analyse. Im Normalbetrieb liegen die Temperaturen im DPF unterhalb der Oxidationstemperatur von 550°C und damit im Temperaturbereich, in dem bei der EC/OC-Analyse die organischen Substanzen verdampft werden. In der Folge kann der OC-Anteil der Rußpartikel im DPF abdampfen. Da dem DPF kein weiterer Oxidationskatalysator nachgeschaltet ist, werden die abgedampften Substanzen nicht zu CO<sub>2</sub> oxidiert, sondern in die Außenluft emittiert. Gestützt wird diese Hypothese durch die Tatsache, dass auch in Filterproben, die bei Fahrzeugen mit DPF gesammelt wurden, organische Substanzen, die typischerweise im Dieseluß auftreten, nachgewiesen werden konnten [Buers *et al.*, 2011; Urban, 2010].



Da es sich bei den im DPF abgedampften Substanzen um schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe handelt, ist zu erwarten, dass diese Substanzen nicht in der Gasphase verbleiben. Hier wird erwartet, dass neue Partikel gebildet werden oder vorhandene Partikel anwachsen können.

### 5.3.1 Testbedingungen „Hallen-Studie“

Um diesen Zusammenhang näher zu untersuchen, sollten die Bedingungen, wie sie in verkehrsdominierten städtischen Gebieten auftreten, in einer Halle simuliert werden. Für die Konzeption wurden folgende Kriterien festgelegt:

- Die Konzentrationen der emittierten Substanzen sollten im gleichen Bereich wie die in städtischen- bzw. „Hotspot“-Bereichen gefundenen Konzentrationen liegen. Für CO und NO<sub>x</sub> ist eine entsprechende Übersicht in Abbildung 93 dargestellt.
- Es sollten in der Halle keine signifikanten Änderungen von Temperatur und Luftfeuchtigkeit durch das Experiment hervorgerufen werden.
- Die Laufzeit des Experiments sollte ca. eine Stunde betragen, um so eine ausreichende Sammelzeit für die Filterprobensammlung zu erreichen.

Anhand dieser Kriterien wurde die Halle ausgewählt, die normalerweise als Garage für das Messfahrzeug dient. Die Halle hat eine Grundfläche von ca. 15 x 15 m und eine Höhe von ca. 18 m. In ca. 5 m Höhe sind an den Wänden 4 Umluft-Gebläse zur Beheizung der Halle und zur Umwälzung der Luft angebracht, so dass eine ausreichende Konvektion bzw. Durchmischung in der Halle sichergestellt werden konnte. Aufgrund des Hallenvolumens von ca. 4000 m<sup>3</sup> war keine zusätzliche Verdünnung der Abgase notwendig und auch die Temperatur und Luftfeuchtigkeit änderten sich während des Experiments nur geringfügig.

Insgesamt handelt es sich bei der Halle also nicht um eine Simulationskammer im klassischen Sinne mit vollständig kontrollierten Bedingungen. Die in der Halle herrschenden Bedingungen sind aber durchaus vergleichbar mit denen, die in städtischen Straßenschluchten bei Schwachwind-Situationen anzutreffen sind.

Zur Erzeugung der Dieselabgase wurde das MOBILAB (Daimler Crysler, VITO 115 CDI) verwendet. Das Fahrzeug ist ab Werk mit einem DPF ausgerüstet. Mit einem Alter von 5 Jahren und einer Gesamtlauflistung von 15000 km kann angenommen werden, dass die Emissionen nicht signifikant von denen der restlichen Flotte an modernen Diesel-Fahrzeugen abweichen. Mit Hilfe von SMPS-Messungen am Auspuff des Fahrzeugs konnte gezeigt werden, dass die Partikelkonzentrationen bei direkter Messung im Abgas unter den Konzentrationen in der Umgebungsluft lagen.

Das Fahrzeug wurde in der Halle platziert, der Motor gestartet und so justiert, dass sich bei leichter Belastung (Klimaanlage auf maximaler Leistung und 3.5 KW Stromentnahme über den Zusatzgenerator) eine Drehzahl von ca. 2200 Umdrehungen pro Minute einstellte. In der Halle wurden dann der Anstieg von CO sowie den Stickoxiden gemessen. Weiterhin wurde die Partikelkonzentration mittels der im MOBILAB eingebauten Geräte (CPC und ELPI, siehe hierzu Abschnitt 3.3) vermessen. Es wurde jeweils eine PM10-Filterprobe der Hallenluft vor Beginn des Testlaufs und eine währenddessen gesammelt. Die Filterproben wurden anschließend wie in Abschnitt 3.3.3 und 3.3.4 beschrieben auf den EC/OC-Gehalt untersucht.

### 5.3.2 Resultate der „Hallen-Studie“

Anhand der  $\text{CO}_2$ -,  $\text{CO}$ - und  $\text{NO}_x$ -Messungen konnte gezeigt werden, dass die innerhalb von etwa einer Stunde Motorlaufzeit erreichten Konzentrationslevel denen von belasteten städtischen Gebieten entsprechen. Beispielhaft ist die Messung vom 04.04.2013 in Abbildung 93 dargestellt. Für die Stickoxide zeigt sich während des Experiments eine Anreicherung der Emissionen in der Hallenluft. Beim  $\text{CO}$  wird dagegen nur ein schmaler Peak zu Beginn des Experiments beobachtet, bis der Oxidationskatalysator seine Betriebstemperatur erreicht. Danach werden nur noch sehr geringe Mengen  $\text{CO}$  emittiert (siehe Abschnitt 5.2.7) und die  $\text{CO}$ -Konzentrationen sinken in Folge von Verdünnung bzw. Ausspülung wieder ab. Nach dem Stoppen des Motors sinken auch die Stickoxid-Konzentrationen wieder ab.

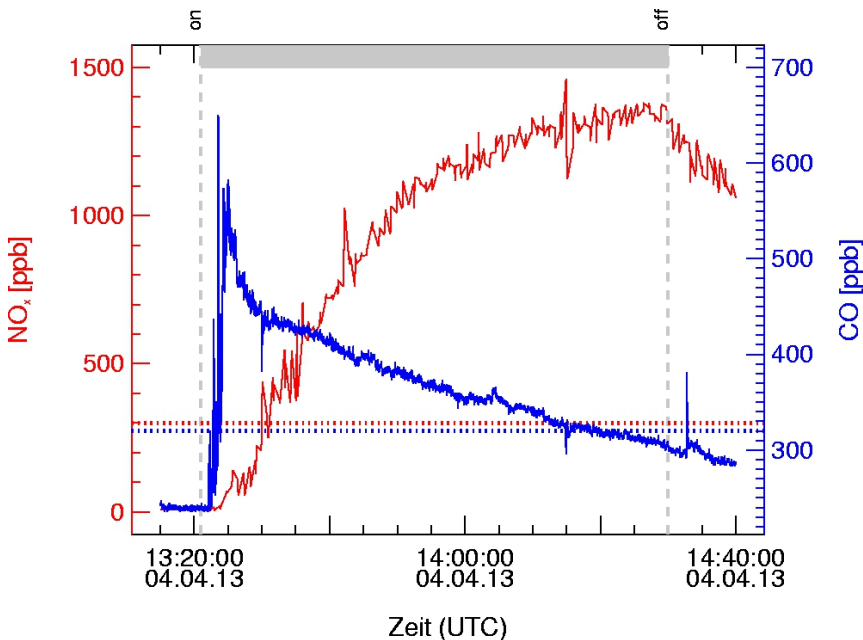


Abbildung 93: Konzentrationsverlauf in der Halle. Zum Vergleich sind die Mittelwerte der Konzentrationen aus Bonn Bad Godesberg vom 28.06.2012 gestrichelt dargestellt. (An Kreuzungen und „Hotspots“ liegen die Konzentrationen deutlich höher.)

Die Versuche in der Halle wurden mehrfach wiederholt. Dabei kam es jeweils zu leichten Veränderungen der Versuchsbedingungen durch die variierende Außentemperatur sowie durch verschiedene Einstellungen des Umluft-Heizungssystems. Außerdem wurde auch die Position des Fahrzeugs in der Halle mehrfach verändert. Die Resultate der Gasphasenmessungen von  $\text{NO}_x$  und  $\text{CO}$  zeigten keine signifikanten Unterschiede im Konzentrationsverlauf während der Versuchsläufe.

#### 5.3.2.1 Bestimmung der Partikelmassen mittels EC/OC-Analyse

Da neben der Gesamtpartikelmasse auch die Partikelzusammensetzung bei diesem Experiment untersucht werden sollte, wurden  $\text{PM}_{10}$ -Filterproben auf ausgeheizten Quarzfiltern gesammelt und anschließend mittels EC/OC-Analyse (siehe Abschnitt 3.3.4) untersucht.

Die EC-OC-Analyse zeigte bei jedem der Versuche einen deutlichen Anstieg der OC-Masse auf den Partikeln bei einem in guter Näherung konstanten EC-Anteil. Dieses Resultat entspricht den Erwartungen, dass der DPF den elementaren Rußkern zurückhält, wohingegen das organische Coating der Partikel abdampfen kann und emittiert wird. Als Beispiel ist die Differenz der EC/OC-Analysen vor Beginn und während des Experiments vom 04.04.2013 in Abbildung 94 dargestellt.

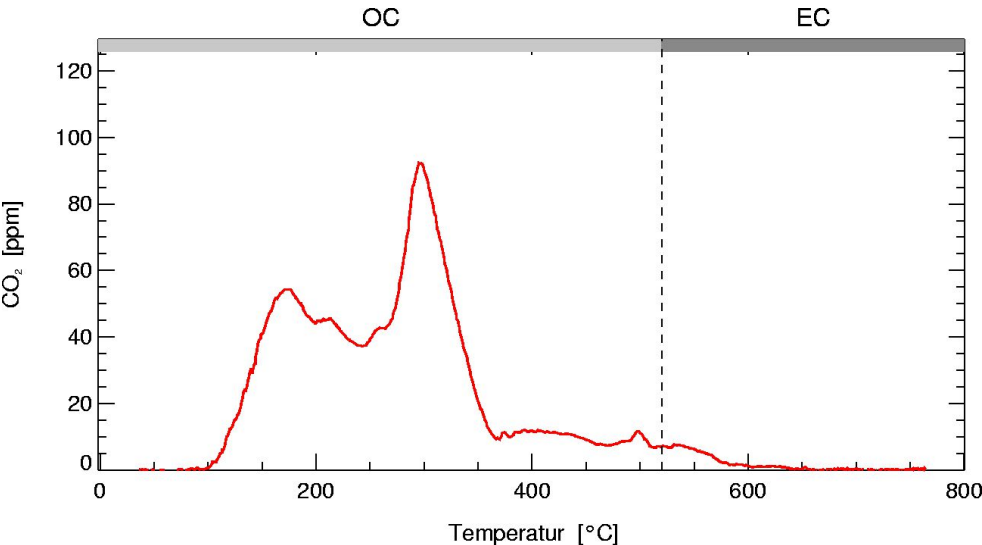


Abbildung 94: Differenz der EC/OC-Analysen von Filterprobe aus der Halle zur Charakterisierung der Aerosolzusammensetzung vom 04.04.2013 vor Beginn des Experiments und während des Experiments.

Die in Abbildung 94 dargestellte Differenz der EC/OC-Analysen vor und während des Experiments zeigt, dass organische Substanzen mit Siedepunkten zwischen 150 und 350°C emittiert wurden. Während des normalen Betriebs werden diese Temperaturen auch im DPF erreicht.

Tabelle 22: Resultate der EC/OC-Analyse zur Charakterisierung der Aerosolzusammensetzung vom 04.04.2013.

	Gesamt-Kohlenstoffkonzentration [µg/m³]	EC-Konzentration [µg/m³]	OC-Konzentration [µg/m³]
Leere Halle	24.6	2.7 ± 0.6	21.9 ± 1.2
Experiment	41.8	3.8 ± 0.8	37.8 ± 1.6
Differenz	17.2	1.1 ± 1.4	15.9 ± 2.8

Anhand der in Abbildung 94 und Tabelle 22 dargestellten Resultate der Messungen vom 04.04.2013 konnte gezeigt werden, dass die ansteigende Partikelmasse in der Halle nahezu ausschließlich auf den Anstieg der organischen Fraktion des Feinstaubes zurückzuführen ist. Die in der Halle herrschenden Konzentrationen waren vergleichbar mit den im Bad Godesberger Stadtgebiet gemessenen Konzentrationen (siehe Abschnitt 5.1.1.2). Im Hinblick auf die europäischen Partikelgrenzwerte von maximal 50 µg/m³ ist der in der Halle beobachtete Anstieg der Partikelmasse um 15.9 µg/m³ als relevant zu betrachten, da die Detektionsgrenze für die EC/OC-Analyse bei etwa 1.5 µg C liegt.

Die Auswertung aller Messungen aus der „Hallen-Studie“ zeigt, dass die Emissionen aus einem Fahrzeug mit DPF zu einer signifikanten Erhöhung der Partikelmasse in der Umgebung führen.

## 5.4 Zusammenfassung und Diskussion Verkehrsemissionen

Die Messungen aus Düsseldorf und Bonn zeigen, dass die Partikelbelastung in städtischen Gebieten auf die Emissionen von Diesel-Fahrzeugen als Hauptquelle zurückzuführen ist. Es zeigt sich weiterhin, dass die im dichten Straßenverkehr gefundenen Konzentrationen durchaus um den Faktor 10 über den Werten im städtischen Hintergrund liegen können. Diese hohen Konzentrationen haben nicht nur theoretische Relevanz, sondern sie treffen direkt die Menschen, die sich im dichten Verkehr bewegen und entsprechend belastet werden. Die Untersuchungen zeigen, dass der Weg zur deutlichen Reduktion der Verkehrsemissionen, wie er mit der schrittweisen Verschärfung der Emissionsgrenzwerte für Neufahrzeuge beschritten wird, in die richtige Richtung führt. Die Messungen haben für städtische Gebiete neben dem Straßenverkehr keine weiteren relevanten Quellen für NO<sub>x</sub> und Feinstaub identifizieren können, anhand derer die Belastungen reduziert werden könnten.

### 5.4.1 Einführung alternativer Kraftstoffe

Auf dem Rollenprüfstand der Fachhochschule Trier wurden Abgasmessungen zur Analyse und Bewertung der Emissionen eines serienmäßigen PKW beim Betrieb mit Wasser-in-Diesel Mikroemulsionen durchgeführt. Bei entsprechend optimierten Prüfmotoren wurden von *Simon et al.* [2013] deutliche Reduktionen bei den Stickoxid- und Partikelemissionen nachgewiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit sich diese Reduktionen auch mit einem serienmäßigen Fahrzeug bei einem realitätsnahen Testzyklus realisieren lassen.

In Bezug auf die Stickoxide zeigte sich, dass die erwarteten Reduktionspotentiale am serienmäßigen PKW nicht erreicht werden konnten. Bei den Partikelemissionen konnte dagegen eine Reduktion der Partikelmassen um den Faktor zwei erreicht werden. Dabei wurde beobachtet, dass die Reduktion der Partikelmassen fast ausschließlich auf eine Reduktion des Anteils elementaren Kohlenstoffs in den Partikeln zurückzuführen ist. Beim organischen Coating der Partikel zeigten sich dagegen keine signifikanten Änderungen.

Die in Trier durchgeführten Messungen zur Analyse und Bewertung des Nutzens von alternativen Kraftstoffen basierend auf der Verwendung von Wasser-in-Diesel Mikroemulsionen haben gezeigt, dass der einfache Austausch des Kraftstoffs ohne eine entsprechende Optimierung von Motor und Abgasnachbehandlungssystem die erhofften Reduktionspotentiale bei den Partikeln und Stickoxiden nicht ermöglichen kann.

### 5.4.2 Wirksamkeit von Partikelfiltern

Die im Rahmen der „Hallen-Studie“ durchgeführten Messungen zur Evaluierung der Wirksamkeit von Partikelfiltern, die dem heutigen Stand der Technik entsprechen und an Neufahrzeugen eingesetzt werden, haben gezeigt, dass der elementare Rußkern der Partikel zuverlässig zurückgehalten werden kann. Die Emissionen von schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen lassen sich aber durch die aktuell verwendeten Partikelfilter nicht verhindern. Da die schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe in der Außenluft auch wieder in der Partikelphase enden, sei es durch Partikelneubildung oder durch

Kondensation auf existierenden Partikeln, tragen auch diese Emissionen zur Partikelbelastung in verkehrsbelasteten Bereichen bei.

Vor diesem Hintergrund ist es auch als problematisch zu betrachten, dass nicht nur die modernen Diesel-Fahrzeuge, sondern auch die aktuell neu entwickelten Benzin-Direkteinspritzungsverfahren zu signifikanten Partikelemissionen führen. Es ist daher zu erwarten, dass auch bei neuen Fahrzeugen mit Benzin-Direkteinspritzung und Partikelfilter ähnliche Probleme auftreten, wie sie jetzt schon bei Diesel-Fahrzeugen bekannt sind.

## 6 Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Emissionsmessungen an Abgasprüfständen zur direkten Charakterisierung der Abgas-Emissionen von Diesel-PKW durchgeführt. Weiterhin wurden Feldmessungen in den Ballungsräumen Düsseldorf und Bonn mit starker Verkehrsbelastung vorgenommen. In den Niederlanden wurden ländliche Hintergrund-Gebiete im Großraum Rotterdam mit geringer Verkehrsbelastung untersucht. So konnten die Auswirkungen der Emissionen vom direkten Auspuff-Abgas über die schwach verdünnten Emissionen im Tunnel bis hin zu den, von biogenen Emissionen dominierten, Hintergrund-Gebieten in den Niederlanden studiert werden. Mit Hilfe der MOBILAB-Messungen konnten verschiedene Fragen angegangen werden:

### **Können bodengestützte Messungen zur Aufklärung der Struktur der Atmosphäre beitragen?**

Die Messungen in den Niederlanden haben gezeigt, dass die bodengestützten Messungen des MOBILAB gut geeignet sind, die unterste Schicht der Atmosphäre zu charakterisieren und so den Anschluss der fluggetragenen Messungen an Bord des Zeppelins an die unterste Schicht der Atmosphäre zu ermöglichen. Dies erlaubt einen Rückschluss auf Austausch- und Mischungsprozesse relevanter Spurengase vom Boden bis an die Grenze der planetaren Grenzschicht.

### **Sind die MOBILAB-Messungen zur Evaluierung von Modellresultaten geeignet?**

Es hat sich gezeigt, dass die Messungen des MOBILAB in Hintergrund-Gebieten mit geringer Verkehrsbelastung sehr gut geeignet sind, die Resultate des EURAD-Modells zu evaluieren. Anhand der flächenmäßig ausgedehnten Messungen können so Abweichungen zwischen Modell und Messungen identifiziert werden.

Im Falle der Stickoxide wurde eine durchgängige Unterschätzung der Konzentrationen im untersten Layer des EURAD-Modells im Vergleich zu den Resultaten der MOBILAB-Messungen gefunden. Die Abweichungen lagen hier bei einem Faktor zwei bis fünf.

Im Fall von Ozon wurde die gemessene Konzentration im EURAD-Modell deutlich überschätzt. Am 21.05.2012 lag die Differenz zwischen Messung und Modell bei ca. 15 ppb. Die Resultate der MOBILAB-Messungen konnten auch durch die in der gleichen Luftmasse durchgeführten Messungen des Zeppelins bestätigt werden. Der Vergleich mit einem Box-Modell legt nahe, dass die Abweichungen zwischen Messung und EURAD-Modell nicht durch die Berücksichtigung der lokalen Photochemie, sondern durch Transportprozesse im EURAD-Modell hervorgerufen werden.

Bei quellenahen Messungen, wie z.B. den Messungen entlang der Fluss-Abschnitte konnte gezeigt werden, dass die Abweichungen von Messung und Modell auf eine Überschätzung der Schiffsemissionen zurückgeführt werden können.

Für die Autobahn-Abschnitte zeigte sich aber auch, dass hier die Modell-Evaluierung nur eingeschränkt möglich war. Dies liegt zum Teil an der Zeitauflösung der Messgeräte, zum anderen aber auch daran, dass die Messungen sehr dicht an einer schmalen „Linienquelle“ durchgeführt wurden. Das Modell hat dagegen eine Gitter-Auflösung von 1 km und setzt voraus, dass die Emissionen innerhalb einer Gitterzelle gleichverteilt sind. Wenn eine Analyse der Quellstärken von Autobahnen und auch von städtischen Gebieten durchgeführt werden soll, dann muss die Messstrategie daran angepasst werden.

### **Lassen sich aus der regionalen Partikelgrößenverteilung Rückschlüsse auf die Partikelquellen ziehen?**

Die zeitlich hochaufgelösten ELPI-Messungen haben für die städtischen Gebiete und die Autobahnen eine Partikelgrößenverteilung gezeigt, die mit der von Diesel-Abgas übereinstimmt. Die Messungen im ländlichen Hintergrund in den Niederlanden haben dagegen eine deutlich andere Partikelgrößenverteilung mit signifikant größeren Partikeln gezeigt. Diese systematischen Unterschiede lassen den Rückschluss zu, dass die Partikel in den städtischen Gebieten überwiegend den Verkehrsemissionen zuzuordnen sind. In den ländlichen Gebieten war der Straßenverkehr dagegen nicht die Hauptquelle. Da die hier vorgestellten Messungen bei sommerlichen Bedingungen durchgeführt wurden, waren mögliche Effekte von Festbrennstoff-Heizungen nicht beobachtbar.

### **Kann die VOC-Verteilung in einem ländlichen Hintergrundgebiet mit Hilfe von diskontinuierlich gesammelten Behälterproben charakterisiert werden?**

Während der Messkampagne in den Niederlanden wurden über 50 Behälterproben im ländlichen Hintergrund-Gebiet gesammelt. Anhand dieser Proben konnte die VOC-Zusammensetzung von biogen dominierten Bereichen ohne merklichen Verkehrseinfluss bis in die Nähe der städtischen Bereiche mit moderater Verkehrsbelastung untersucht werden. Anhand dieser Messungen konnten die Einflüsse auf atmosphärenchemische Prozesse abgeschätzt werden. Eine konkrete Anwendung war dabei die Berechnung der lokalen Ozonproduktion mit Hilfe eines Box-Modells zum Vergleich mit der „Netto-Ozonproduktion“, die anhand der Änderungen der Ozon-Konzentration aus den Messungen und aus dem EURAD-Modell abgeschätzt wurde.

### **Lässt sich das Emissionsverhalten des aktuellen Fahrzeugbestandes anhand von Messungen in Straßentunneln charakterisieren?**

Zur Analyse des Emissionsverhaltens der aktuellen Verkehrsflotte wurden die Messungen in den Straßentunneln konzipiert. So können die Emissionen unter „Realbedingungen“ untersucht werden. Durch die große Zahl der Fahrzeuge im Tunnel und die häufigen Wiederholungen der Messungen konnte ein belastbarer Mittelwert für die aktuelle Verkehrsflotte gewonnen werden. Für diese Messungen wurden Straßentunnel gewählt, da lediglich eine Verdünnung der Emissionen erfolgt und andere Quellen und Effekte der Luftchemie vernachlässigt werden konnten. Anhand begleitender Box-Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass die gegenüber älteren Messungen erhöhten Emissionen von oxigenierten Substanzen zu einem verringerten Schadstoff-Abbau in den ländlichen Hintergrund-Gebieten führen. Ein weiträumigerer Ferntransport ist die Folge.

### **Kann die aktuelle Problematik der Emissionen von Stickoxiden und Partikeln aus Diesel-PKW durch den Ersatz von Diesel-Kraftstoff durch alternative Kraftstoffe (Wasser-in-Diesel-Mikroemulsionen) entschärft werden?**

Frühere Untersuchungen an Motorenprüfständen hatten gezeigt, dass sich die Emissionen von Partikeln und Stickoxiden bei der Verwendung von Wasser-in-Diesel Emulsionen bzw. Mikroemulsionen deutlich reduzieren lassen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Emissionsverhalten eines serienmäßigen Diesel-PKW bei der Verwendung verschiedener Wasser-in-Diesel-Mikroemulsionen unter realitätsnahen Bedingungen untersucht.

Die Resultate der Stickoxid-Messungen haben gezeigt, dass die an den Motorenprüfständen gefundenen Resultate nicht ohne weiteres auf die Bedingungen eines Serienfahrzeugs übertragen werden können. Zum einen ist die Verwendung der Mikroemulsionen ohne entsprechende Anpassungen des Motors nicht uneingeschränkt erfolgreich, zum anderen hat sich auch gezeigt, dass

die Verwendung vorgemischter Mikroemulsionen ohne Anpassung des Wassergehalts an die Leistungsabgabe bei den starken im Straßenverkehr auftretenden Lastwechseln nicht optimal ist.

Bei den Partikel-Emissionen konnte dagegen ein signifikantes Reduktionspotential nachgewiesen werden. Neben den reduzierten Partikelmassen wurden auch Änderungen in der Partikelzusammensetzung gefunden. Dies lässt Vorteile bei der Regeneration von Diesel-Partikelfiltern und damit einhergehend einen verringerten Kraftstoffverbrauch bei den Regenerationsprozessen erwarten.

### **Können die Partikelemissionen von modernen Diesel-PKW durch die aktuell verwendeten Diesel-Partikel-Filter vollständig vermieden werden?**

Die von Diesel-Motoren emittierten Partikel haben einen Kern aus elementarem Kohlenstoff und ein „Coating“ von organischen Substanzen. Mittels EC/OC-Analyse konnte gezeigt werden, dass das organische „Coating“ der Partikel bei Temperaturen, wie sie auch im DPF von modernen Diesel-PKW auftreten, verdampfen kann. Vor diesem Hintergrund wurde eine explorative Studie in einer Halle durchgeführt, um zu untersuchen, inwieweit die organischen Substanzen tatsächlich von modernen Diesel-PKW mit DPF emittiert werden. Dabei zeigte sich, dass die Partikelmassenkonzentration in der Hallenluft anstieg. Der beobachtete erhöhte Anteil organischer Substanzen auf den Partikeln zeigt, dass auch moderne Diesel-PKW mit DPF zu einem Anstieg der Partikelmassen in der Umgebung beitragen. Eine Möglichkeit, diese Emissionen zu reduzieren, wäre die Einführung eines zusätzlichen Oxidations-Katalysators hinter dem Partikelfilter, so dass die organischen Substanzen zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden können.



## 7 Ausblick

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der hochauflösenden Messtechnik an Bord des MOBILAB eine flächenmäßige Konzentrationserfassung möglich ist. Auf Grundlage dieser flächenhaften Messungen ist auch eine Modell-Evaluierung sowie eine Analyse der Quellverteilungen möglich.

### Messtechnik

Für die Zukunft sind hier detaillierte Analysen zur Ausbreitung und zur Quellverteilung von NO<sub>2</sub> geplant. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass zur präzisen Quellanalyse von NO<sub>2</sub> eine deutliche Verbesserung der Zeitauflösung bei den Messungen erforderlich ist. Zu diesem Zwecke wurde die Entwicklung eines kompakten Laserspektrometers (TDLAS) für zukünftige NO<sub>2</sub>-Messungen vorangetrieben. Anhand dieser Messungen wird dann auch wieder eine Modell-Evaluierung in Zusammenarbeit mit den Entwicklern des EURAD-Modells erfolgen. Ziel dieser Untersuchungen soll dann die Erarbeitung von Reduktionsstrategien für NO<sub>2</sub> sein. Anhand der mobilen Messungen sollen dann auch die Auswirkungen von Maßnahmen zur Emissionsreduktion studiert werden.

### Auswirkungen neuer Abgasnachbehandlungstechnologien

Ein weiteres für die Zukunft wichtiges Gebiet ist die Analyse der Verkehrsemissionen anhand mobiler Messungen im realen Straßenverkehr. Nur so ist es möglich, die Auswirkungen von Maßnahmen zur Abgasnachbehandlung im „Realbetrieb“ zu studieren und Nebeneffekte wie z.B. die organischen „Partikel-Emissionen“ von Fahrzeugen mit DPF zu untersuchen. Neue Aspekte in diesem Untersuchungsfeld sind begleitende Messungen im Zuge der Einführung von Stickoxid-Reduktionstechnologien. So sollen mögliche Emissionen von Ammoniak und Isocyanensäure als Nebenprodukte der Stickoxid-Reduktion mittels SCR-Technologie untersucht werden.

### Analyse von Spitzenkonzentrationen

Als letzter Punkt sei hier noch die Analyse der im Straßenverkehr auftretenden Spitzenkonzentrationen zu nennen. Auch wenn hier keine gesetzlichen Grenzwerte eingeführt wurden, haben die im Straßenverkehr auftretenden Spitzenkonzentrationen doch Auswirkungen auf die Gesundheit der Verkehrsteilnehmer. Hier ist zu bemerken, dass die im Straßenverkehr auftretenden Spitzenkonzentrationen auch Auswirkungen auf die Einführung von neuen Antriebstechnologien haben.

Bei den bisherigen Untersuchungen wurden die „Hotspot“-Bereiche (mit Ausnahme der Tunnelstudien) nach Möglichkeit vermieden. Bei der Auswertung der Messungen wurden diese Spitzenkonzentrationen mit Hilfe von mathematischen Methoden eliminiert, um so den lokalen Hintergrund zu bestimmen. In aktuellen Forschungsprojekten wurde aber gezeigt, dass gerade die Spitzenkonzentrationen der Schadstoffe, wie sie im dichten Straßenverkehr auftreten, einen deutlichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen, deren Kathodenluft aus der Umgebung angesaugt wird, haben können. Zur weiteren Aufklärung dieser Effekte wird zurzeit ein neues Forschungsprojekt mit Fokus auf die Spitzenkonzentrationen im Straßenverkehr vorangetrieben.

## 8 Literatur

Amt für Verkehrsmanagement - Landeshauptstadt Düsseldorf (2013), Zehn Jahre Rheinufertunnel, [http://www.duesseldorf.de/verkehrsmanagement/bruecken\\_und\\_tunnel/fertiggestellte\\_bauvorhaben/rheinufertunnel.shtml](http://www.duesseldorf.de/verkehrsmanagement/bruecken_und_tunnel/fertiggestellte_bauvorhaben/rheinufertunnel.shtml), abgerufen am 15.08.2013

Aral Aktiengesellschaft (2013), Aral Ultimate Diesel, <http://www.aral.de/kraftstoffe-und-preise/kraftstoffe/aral-ultimate/aral-ultimate-diesel.html>, abgerufen am 01.07.2013

Atkinson, R. (1994), Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*(2), 1 - 216.

Atkinson, R. (1997), Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26(2), 215-290.

Atkinson, R. (2000), Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmos Environ*, 34(12-14), 2063-2101.

Barnett, A. G., Williams, G. M., Schwartz, J., Neller, A. H., Best, T. L., Petroeschevsky, A. L., und Simpson, R. W. (2005), Air Pollution and Child Respiratory Health, *American journal of respiratory and critical care medicine*, 171(11), 1272-1278.

Bates, D. R., und Hays, P. B. (1967), Atmospheric nitrous oxide, *Planetary and Space Science*, 15(1), 189-197.

Bemert, L., und Strey, R. (2007), Diesel-Mikroemulsionen als alternativer Kraftstoff, paper presented at 5. FAD-Konferenz, Dresden, 7-8.11.2007.

Birch, M. E., und Cary, R. A. (1996), Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Science and Technology*, 25(3), 221-241.

Buers, H. J., Klemp, D., Müller, K.-P., und Rohrer, F. (2011), VERFAHREN ZUR FEINSTAUBANALYSE, in *Patentblatt 2011/20 18.05.2011*, Germany, WO 2007/045534A1.

Bukowiecki, N., Dommen, J., Prévôt, A. S. H., Richter, R., Weingartner, E., und Baltensperger, U. (2002), A mobile pollutant measurement laboratory—measuring gas phase and aerosol ambient concentrations with high spatial and temporal resolution, *Atmos Environ*, 36(36-37), 5569-5579.

Cadle, S. H., Groblicki, P. J., und Stroup, D. P. (1980), Automated carbon analyzer for particulate samples, *Analytical Chemistry*, 52(13), 2201-2206.

Carter, W. P. L., Pierce, J. A., Luo, D., und Malkina, I. L. (1995), Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds, *Atmos Environ*, 29(18), 2499-2511.

Coulter, T. C. (2004), EPA-CMB8.2 User Manual, US. Environmental Protection Agency.

Crutzen, P. J. (1970), The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 96(408), 320-325.

Crutzen, P. J. (1979), The Role of NO and NO<sub>2</sub> in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 7(1), 443-472.

Curtis, A. R., und Sweetenham, W. P. (1988), *Facsimile/Chekmat User's Manual*, AEA Technology.

- Demuyne, J., Bosteels, D., De Paepe, M., Favre, C., May, J., und Verhelst, S. (2012), Recommendations for the new WLTP cycle based on an analysis of vehicle emission measurements on NEDC and CADC, *Energy Policy*, 49(0), 234-242.
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., und Saunders, S. M. (1996), Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, *Atmos Environ*, 30(2), 181-199.
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Saunders, S. M., und Pilling, M. J. (1998), Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, *Atmos Environ*, 32(14-15), 2429-2441.
- Deutscher Wetterdienst (2013), Bedeutung der Spurengase und Aerosole in der Atmosphäre, [http://www.dwd.de/bvbw/appmanager/bvbw/dwdwwwDesktop?\\_nfpb=true&\\_pageLabel=\\_dwdwww\\_klima\\_umwelt\\_ozon&\\_state=maximized&\\_windowLabel=T22801686021158040175073&T22801686021158040175073gsbDocumentPath=Navigation%252FForschung%252Fchemie\\_\\_der\\_\\_atmos%252FGAW%252Fbedeutung\\_\\_de\\_\\_node.html%253F\\_\\_nnn%253Dtrue](http://www.dwd.de/bvbw/appmanager/bvbw/dwdwwwDesktop?_nfpb=true&_pageLabel=_dwdwww_klima_umwelt_ozon&_state=maximized&_windowLabel=T22801686021158040175073&T22801686021158040175073gsbDocumentPath=Navigation%252FForschung%252Fchemie__der__atmos%252FGAW%252Fbedeutung__de__node.html%253F__nnn%253Dtrue), abgerufen am 2013-08-11
- Dockery, D. W., und Pope, C. A. (1994), Acute Respiratory Effects of Particulate Air Pollution, *Annual Review of Public Health*, 15(1), 107-132.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G., und Speizer, F. E. (1993), An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities, *New England Journal of Medicine*, 329(24), 1753-1759.
- Dodge, M. C. (1977), Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC
- Drummond, J., Volz, A., und Ehhalt, D. (1985), An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements, *J Atmos Chem*, 2(3), 287-306.
- Ehhalt, D. H., Dorn, H.-P., und Poppe, D. (1990), The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere, *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh Section B: Biology*, 97, 17-34.
- Ehlers, C. (2009), HCN in Atemluft und im Headspace über *Pseudomonas aeruginosa* Kulturen, RWTH Aachen, Aachen.
- Fino, D., Fino, P., Saracco, G., und Specchia, V. (2003), Innovative means for the catalytic regeneration of particulate traps for diesel exhaust cleaning, *Chemical Engineering Science*, 58(3-6), 951-958.
- Friedlander, S. K. (1973), Chemical element balances and identification of air pollution sources, *Environmental Science and Technology*, 7(3), 235-240.
- Gerbig, C., Schmitgen, S., Kley, D., Volz-Thomas, A., Dewey, K., und Haaks, D. (1999), An improved fast-response vacuum-UV resonance fluorescence CO instrument, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D1), 1699-1704.
- Gouriou, F., Morin, J. P., und Weill, M. E. (2004), On-road measurements of particle number concentrations and size distributions in urban and tunnel environments, *Atmos Environ*, 38(18), 2831-2840.
- Haagen-Smit, A. J. (1952), Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog, *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(6), 1342-1346.

Heeb, N. V., et al. (2008), Secondary Effects of Catalytic Diesel Particulate Filters: Conversion of PAHs versus Formation of Nitro-PAHs, *Environmental Science & Technology*, 42(10), 3773-3779.

Hofzumahaus, A., et al. (2009), Amplified Trace Gas Removal in the Troposphere, *Science*, 324(5935), 1702-1704.

INFRAS (2010), The Handbook of Emission Factors for Road Transport (HBEFA), <http://www.hbefa.net/e/index.html>

Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Wagner, V., und Pilling, M. J. (2003), Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 3(1), 181-193.

Kesselmeier, J., und Staudt, M. (1999), Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology, *J Atmos Chem*, 33(1), 23-88.

Kittelson, D. B., Watts, W. F., und Johnson, J. P. (2004), Nanoparticle emissions on Minnesota highways, *Atmos Environ*, 38(1), 9-19.

Klemp, D. (2013), Konversionseffizienz von Oxidationskatalysatoren für Diesel-PKW, Persönliche Mitteilung

Klemp, D., Mihelcic, D., und Mittermaier, B. (2012), *Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen*, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag.

Koebel, M., Elsener, M., und Kleemann, M. (2000), Urea-SCR: a promising technique to reduce NOx emissions from automotive diesel engines, *Catalysis Today*, 59(3-4), 335-345.

Kofahl, C. (2012), Hochempfindliche Bestimmung der organischen und anorganischen Kohlenstoff-Fraktion in Feinstaubproben mittels CRD-Spektroskopie, Fachhochschule Aachen, Campus Jülich, Jülich.

Kraftfahrtbundesamt (2013), [http://www.kba.de/nn\\_125264/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/bestand\\_\\_node.html?\\_\\_nnn=true](http://www.kba.de/nn_125264/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/bestand__node.html?__nnn=true), abgerufen am 14.05.2013

Lenschow, P., Abraham, H. J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuß, J. D., und Reichenbacher, W. (2001), Some ideas about the sources of PM10, *Atmos Environ*, 35, Supplement 1(0), S23-S33.

Liu, Z. G., Berg, D. R., Swor, T. A., und Schauer, J. J. (2008), Comparative Analysis on the Effects of Diesel Particulate Filter and Selective Catalytic Reduction Systems on a Wide Spectrum of Chemical Species Emissions, *Environmental Science & Technology*, 42(16), 6080-6085.

Lu, K. D., et al. (2012), Observation and modelling of OH and HO2 concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(3), 1541-1569.

Martinez, M., et al. (2010), Hydroxyl radicals in the tropical troposphere over the Suriname rainforest: airborne measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(8), 3759-3773.

Mavroidis, I., und Chaloulakou, A. (2011), Long-term trends of primary and secondary NO2 production in the Athens area. Variation of the NO2/NOx ratio, *Atmos Environ*, 45(38), 6872-6879.

Menger, L., und Strey, R. (2013), Entwicklung von Mikroemulsionen, Persönliche Mitteilung

Mittermaier, B., und Klemp, D. (2004a), SPECIATED ANALYSIS OF BIOGENIC VOCS DURING THE ECHO-CAMPAIGN, *Geophysical Research Abstracts*, 6, 04029.

Mittermaier, B., und Klemp, D. (2004b), Messung wichtiger Abgaskomponenten am fahrenden PKW im realen innerstädtischen Straßenverkehr, *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 64(11/12).

Mohr, M., Lehmann, U., und Rütter, J. (2005), Comparison of Mass-Based and Non-Mass-Based Particle Measurement Systems for Ultra-Low Emissions from Automotive Sources, *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2229-2238.

Picarro, I. (2011), Picarro G2311-f Fast CO<sub>2</sub> CH<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O Dual Mode Greenhouse Gas Analyzer, abgerufen am 2013-02-14

Pirjola, L., Kupiainen, K. J., Perhoniemi, P., Tervahattu, H., und Vesala, H. (2009), Non-exhaust emission measurement system of the mobile laboratory SNIFFER, *Atmos Environ*, 43(31), 4703-4713.

Pirjola, L., et al. (2004), "Sniffer"—a novel tool for chasing vehicles and measuring traffic pollutants, *Atmos Environ*, 38(22), 3625-3635.

Pirjola, L., et al. (2006), Dispersion of particles and trace gases nearby a city highway: Mobile laboratory measurements in Finland, *Atmos Environ*, 40(5), 867-879.

Pope, C. A., Thun, M. J., Namboodiri, M. M., Dockery, D. W., Evans, J. S., Speizer, F. E., und Heath, C. W. (1995), Particulate Air Pollution as a Predictor of Mortality in a Prospective Study of U.S. Adults, *American journal of respiratory and critical care medicine*, 151(3\_pt\_1), 669-674.

Reif, K., und Dietsche, K.-H. (2011), *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*, Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH.

Rohrer, F. (2003), Stickoxid-Messungen während der ECHO-Kampagne 2003, Persönliche Mitteilung

Rohrer, F. (2013), Persönliche Mitteilung

Rohrer, F., und Berresheim, H. (2006), Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation, *Nature*, 442(7099), 184-187.

Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., und Pilling, M. J. (2003), Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 3(1), 161-180.

Schmitz, T., Klemp, D., und Kley, D. (1997), *Messung der Immissionskonzentrationen verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen*.

Schmitz, T., Hassel, D., und Weber, F. J. (1999), *Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Abgas unterschiedlicher Fahrzeugkonzepte*, Jülich.

Simmonds, P. G., Derwent, R. G., Manning, A. L., und Spain, G. (2004), Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987–2003, *Atmos Environ*, 38(28), 4769-4778.

Simon, C., Dörksen, H., und Dornbusch, H. (2013), Schadstoffreduzierung durch Diesel-Wasser-Emulsionen, *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, 1, 72-77.

Stull, R. B. (1988), *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*, Springer.

Umweltbundesamt (2013), Luftqualität 2012, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

Urban, S. (2010), *Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet*, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, Jülich.

Volz, A., und Drummond, J. (1984), Messung von Stickoxiden im ppt-Bereich durch Chemilumineszenz mit O<sub>3</sub>, *Z. Anal. Chem.*, 317(3-4), 355-358.

Watson, J. G., Chow, J. C., und Fujita, E. M. (2001), Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmos Environ*, 35(9), 1567-1584.

Weijers, E. P., Khlystov, A. Y., Kos, G. P. A., und Erisman, J. W. (2004), Variability of particulate matter concentrations along roads and motorways determined by a moving measurement unit, *Atmos Environ*, 38(19), 2993-3002.

Weimer, S., Mohr, C., Richter, R., Keller, J., Mohr, M., Prévôt, A. S. H., und Baltensperger, U. (2009), Mobile measurements of aerosol number and volume size distributions in an Alpine valley: Influence of traffic versus wood burning, *Atmos Environ*, 43(3), 624-630.

Westerdahl, D., Fruin, S., Sax, T., Fine, P. M., und Sioutas, C. (2005), Mobile platform measurements of ultrafine particles and associated pollutant concentrations on freeways and residential streets in Los Angeles, *Atmos Environ*, 39(20), 3597-3610.

Whalley, L. K., et al. (2011), Quantifying the magnitude of a missing hydroxyl radical source in a tropical rainforest, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(14), 7223-7233.

Whitby, K. T., Husar, R. B., und Liu, B. Y. H. (1972), The aerosol size distribution of Los Angeles smog, *Journal of Colloid and Interface Science*, 39(1), 177-204.

Wichmann, H. E., Mueller, W., Allhoff, P., Beckmann, M., Bocter, N., Csicsaky, M. J., Jung, M., Molik, B., und Schoeneberg, G. (1989), Health Effects During a Smog Episode in West Germany in 1985, *Environmental Health Perspectives*, 79, 89-99.

## A Tabellen

### A.1 Übersicht der ausgewerteten Kohlenwasserstoffe

Substanz	Retentionszeit [min]	Substanz	Retentionszeit [min]
Ethen	9.080	Cyclopentan	40.886
Ethin	9.950	2,3-Dimethylbutan	41.096
Ethan	10.330	2-Methylpentan	41.368
Propen	18.180	Methylvinylketon	41.448
Propan	18.680	1-Hexen	42.161
Propin	22.197	3-Methylpentan	42.350
Acetaldehyd	24.765	2-Methyl-1-penten	42.660
2-Methylpropan	25.187	cis-1,2-Dichlorethen	42.986
i-Butan	25.210	n-Hexan	43.498
Methanol	26.775	trans-2-Hexen	43.739
2-Methyl-1-propen / i-Buten	27.570	cis-2-Hexen	44.362
1-Buten / i-Buten	27.630	1,3-Hexadien (trans)	44.805
1,3-Butadien	27.941	Methylcyclopentan	45.380
n-Butan	28.403	2,4-Dimethylpentan	45.408
trans-2-Buten (Z)	29.380	Methylcyclopenten	46.654
cis-2-Buten ( E )	30.560	Benzol	46.955
1,2-Butadien	32.262	1-Butanol	47.277
Ethanol	33.428	Cyclohexan	47.518
3-Methyl-1-buten	34.480	2-Methylhexan	47.729
2-Methylbutan	34.503	2,3-Dimethylpentan	47.950
Aceton	34.333	Pentanal	48.292
Propanal	34.493	3-Methylhexan	48.343
1-Penten	35.630	Cyclohexen	48.483
2-Propanol	35.800	1,3-Dimethylcyclopentan (cis)	48.885
i-Propanol	35.984	1-Hepten	49.016
2-Methyl-1-buten	36.121	1,2,4-Trimethylpentan	49.237
n-Pentan	36.443	Heptan	49.739
Isopren	36.825	2,3-Dimethyl-2-penten	50.272
trans-2-Penten	37.026	Octen	50.473
cis-2-Penten	37.579	Methylcyclohexan	51.317
Dichlormethan	37.770	trans-1,3-Dichlorpropen	52.091
1,3-Pentadien	38.081	2,3,4-Trimethylpentan	52.835
Cyclopentadien	38.644	Toluol	53.237
2,2-Dimethylbutan	39.006	2-Methylheptan	53.488
1-Propanol	40.182	4-Methylheptan	53.598
Cyclopenten	40.262	3-Methylheptan	53.950
Methacrolein	40.403	Hexanal	54.312
1,1-Dichlorethan	40.905	n-Octan	55.308

Substanz	Retentionszeit [min]	Substanz	Retentionszeit [min]
Ethylbenzol	58.473	Sabinen	64.251
o/p-Xylol = Xylol	58.875	o-Ethyltoluol	64.342
Heptanal	59.679	$\beta$ -Pinen	64.885
Styrol	59.809	1,2,4-Trimethylbenzol	65.005
1-Nonen	59.940	n-Decan	65.166
Tetrachlorethan	60.030	1,2,3-Trimethylbenzol	66.472
p-Xylol	60.141	Limonen	66.854
n-Nonan	60.493	Indan	67.136
i-Propylbenzol	61.679	1,3-Diethylbenzol	67.407
$\alpha$ -Pinen	62.764	1,4-Diethylbenzol	67.739
n-Propylbenzol	63.096	Butylbenzol	67.819
m-Ethyltoluol	63.377	n-Undecan	69.528
p-Ethyltoluol	63.508	1,2,4,-Trichlorbenzol	72.593
1,3,5-Trimethylbenzol	63.719	n-Dodecan	73.035

Tabelle 23: Retentionszeiten der mittels GCMS-System analysierten Kohlenwasserstoffe.

## A.2 Gruppenzuordnung der ausgewerteten Kohlenwasserstoffe

Alkane		
Ethan	n-Hexan	2,3,4-Trimethylpentan
Propan	Methylcyclopentan	2-Methylheptan
i-Butan	2,4-Dimethylpentan	4-Methylheptan
n-Butan	Cyclohexan	3-Methylheptan
2-Methylbutan	2-Methylhexan	Octan
n-Pentan	2,3-Dimethylpentan	n-Nonan
2,2-Dimethylbutan	3-Methylhexan	n-Decan
Cyclopentan	1,3-Dimethylcyclopentan	2,2,4,6,6-Pentamethyl-Heptan
2,3-Dimethylbutan	i-Octan	n-Undecan
2-Methylpentan	Heptan	
3-Methylpentan	Methylcyclohexan	

Tabelle 24: Gruppenzuordnung der Alkane.

Alkene		
Ethen	2-Methyl-1-buten	trans-2-Hexen
Propen	trans-2-Penten	cis-2-Hexen
i-Buten	cis-2-Penten	1,3-Hexadien
1,3-Butadien	2-Methyl-2-buten	Methylcyclopenten
trans-2-Buten	1,3-Pentadien	Cyclohexen
cis-2-Buten	Cyclopentadien	1-Hepten
1,2-Butadien	Cyclopenten	2,3-Dimethyl-2-penten
1-Penten	2-Methyl-1-penten	

Tabelle 25: Gruppenzuordnung der Alkene.



Alkine		
Ethin	Propin	

Tabelle 26: Gruppenzuordnung der Alkine.

Aldehyde & Ketone		
Acetaldehyd	Aceton	

Tabelle 27: Gruppenzuordnung der Aldehyde &amp; Ketone.

Alkohole		
Methanol	2-Propanol	1-Propanol
Ethanol		

Tabelle 28: Gruppenzuordnung der Alkohole.

Terpene		
Isopren	Myrcen	3-Carene
$\alpha$ -Pinen	$\beta$ -Pinen	Limonen
Camphen	4-Caren	

Tabelle 29: Gruppenzuordnung der Terpene.

Aromaten		
Benzol	i-Propylbenzol	1,2,4-Trimethylbenzol
Toluol	n-Propylbenzol	1,3-Diethylbenzol
Ethylbenzol	m-Ethyltoluol	1,4-Diethylbenzol
o-Xylol	p-Ethyltoluol	1,2,3-Trimethylbenzol
Styrol	1,3,5-Trimethylbenzol	Butylbenzol
Xylol	o-Ethyltoluol	Indan

Tabelle 30: Gruppenzuordnung der Alkene.

### A.3 Übersicht der für die Reaktivitätsberechnung verwendeten Geschwindigkeitskonstanten

Substanz	$k_{OH}$ [cm <sup>3</sup> / ( Molec. · s)]	Substanz	$k_{OH}$ [cm <sup>3</sup> / ( Molec. · s)]
Ethen	$8.1 \cdot 10^{-12}$	Methylcyclopenten	$7.2 \cdot 10^{-11}$
Ethin	$6.7 \cdot 10^{-13}$	Benzol	$1.2 \cdot 10^{-12}$
Ethan	$1.8 \cdot 10^{-13}$	1-Butanol	$3.3 \cdot 10^{-12}$
Propen	$2.9 \cdot 10^{-11}$	Cyclohexan	$6.7 \cdot 10^{-12}$
Propan	$9.3 \cdot 10^{-13}$	2-Methylhexan	$6.9 \cdot 10^{-12}$
Propin	$6.1 \cdot 10^{-12}$	2,3-Dimethylpentan	$6.1 \cdot 10^{-12}$
Acetaldehyd	$1.7 \cdot 10^{-11}$	3-Methylhexan	$7.2 \cdot 10^{-12}$
2-Methylpropan	$2.0 \cdot 10^{-12}$	Pentanal	$3.0 \cdot 10^{-11}$
Methanol	$9.1 \cdot 10^{-13}$	Cyclohexen	$6.7 \cdot 10^{-11}$
1-Buten / i-Buten	$3.1 \cdot 10^{-11}$	1,3-Dimethylcyclopentan (cis)	$8.1 \cdot 10^{-12}$
n-Butan	$2.1 \cdot 10^{-12}$	1-Hepten	$4.0 \cdot 10^{-11}$
trans-2-Buten	$7.6 \cdot 10^{-11}$	1,2,4-Trimethylpentan	$3.7 \cdot 10^{-12}$
cis-2-Buten	$6.5 \cdot 10^{-11}$	Heptan	$6.8 \cdot 10^{-12}$
3-Methyl-1-buten	$3.7 \cdot 10^{-11}$	2,3-Dimethyl-2-penten	$1.1 \cdot 10^{-10}$
2-Methylbutan	$3.7 \cdot 10^{-12}$	Octen	$3.8 \cdot 10^{-11}$
Aceton	$2.0 \cdot 10^{-13}$	Methylcyclohexan	$1.0 \cdot 10^{-11}$
1-Penten	$3.7 \cdot 10^{-11}$	2,3,4-Trimethylpentan	$7.1 \cdot 10^{-12}$
2-Propanol	$5.1 \cdot 10^{-12}$	Toluol	$6.2 \cdot 10^{-12}$
2-Methyl-1-buten	$6.1 \cdot 10^{-11}$	2-Methylheptan	$8.3 \cdot 10^{-12}$
n-Pentan	$3.6 \cdot 10^{-12}$	4-Methylheptan	$8.6 \cdot 10^{-12}$
Isopren	$1.1 \cdot 10^{-10}$	3-Methylheptan	$8.6 \cdot 10^{-12}$
trans-2-Penten	$6.7 \cdot 10^{-11}$	Hexanal	$3.3 \cdot 10^{-11}$
cis-2-Penten	$6.5 \cdot 10^{-11}$	n-Octan	$8.2 \cdot 10^{-12}$
Propanal	$2.0 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	$7.0 \cdot 10^{-12}$
2-Methyl-2-buten	$9.9 \cdot 10^{-11}$	m/p-Xylol	$1.9 \cdot 10^{-11}$
2,2-Dimethylbutan	$1.8 \cdot 10^{-12}$	Heptanal	$3.7 \cdot 10^{-11}$
1-Propanol	$5.6 \cdot 10^{-12}$	Styrol	$5.8 \cdot 10^{-11}$
Cyclopenten	$6.7 \cdot 10^{-11}$	1-Nonen	$3.8 \cdot 10^{-11}$
Metacrolein	$3.4 \cdot 10^{-11}$	o-Xylol	$1.4 \cdot 10^{-11}$
Cyclopentan	$5.3 \cdot 10^{-12}$	n-Nonan	$9.6 \cdot 10^{-12}$
2-Methylpentan	$5.3 \cdot 10^{-12}$	i-Propylbenzol	$6.3 \cdot 10^{-12}$
Methylvinylketon	$2.0 \cdot 10^{-11}$	$\alpha$ -Pinen	$5.6 \cdot 10^{-11}$
Butanal	$2.5 \cdot 10^{-11}$	n-Propylbenzol	$5.8 \cdot 10^{-12}$
1-Hexen	$3.7 \cdot 10^{-11}$	m-Ethyltoluol	$1.9 \cdot 10^{-11}$
3-Methylpentan	$5.4 \cdot 10^{-12}$	p-Ethyltoluol	$1.18 \cdot 10^{-11}$
2-Methyl-1-penten	$6.3 \cdot 10^{-11}$	1,3,5-Trimethylbenzol	$5.7 \cdot 10^{-11}$
n-Hexan	$5.2 \cdot 10^{-12}$	Sabinen	$1.2 \cdot 10^{-10}$
trans-2-Hexen	$6.6 \cdot 10^{-11}$	o-Ethyltoluol	$1.2 \cdot 10^{-11}$
trans-2-Hexen	$6.6 \cdot 10^{-11}$	Octanal	$4.1 \cdot 10^{-11}$
cis-2- Hexen	$6.2 \cdot 10^{-11}$	$\beta$ -Pinen	$8.2 \cdot 10^{-11}$
Methylcyclopentan	$7.2 \cdot 10^{-11}$	1,2,4-Trimethylbenzol	$1.9 \cdot 10^{-11}$
2,4-Dimethylpentan	$5.1 \cdot 10^{-12}$	n-Decan	$1.1 \cdot 10^{-11}$

Substanz	$k_{OH}$ [cm <sup>3</sup> / ( Molec. · s)]	Substanz	$k_{OH}$ [cm <sup>3</sup> / ( Molec. · s)]
1,2,3-Trimethylbenzol	$3.3 \cdot 10^{-11}$	1,4-Diethylbenzol	$1.2 \cdot 10^{-11}$
Limonen	$1.7 \cdot 10^{-10}$	Butylbenzol	$8.2 \cdot 10^{-12}$
Camphen	$5.3 \cdot 10^{-11}$	n-Undecan	$1.3 \cdot 10^{-11}$
Indan	$9.2 \cdot 10^{-12}$	n-Dodecan	$1.4 \cdot 10^{-11}$
1,3-Diethylbenzol	$1.2 \cdot 10^{-11}$	n-Tridecan	$1.4 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 31: Geschwindigkeitskonstanten der Kohlenwasserstoffe [Atkinson, 1994; 1997; 2000] bezüglich ihrer Reaktionen mit OH-Radikalen. Angegeben sind die Geschwindigkeitskonstanten für 298 K und 1 atm.

## B Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die mit ihrer Unterstützung und Hilfe sowie wertvollen Anregungen und Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt:

Herrn Privatdozent Dr. Andreas Hofzumahaus als meinem Doktorvater für die interessanten Anregungen, für die Durchsicht der Arbeit und für die Möglichkeit, diese Arbeit zur Promotion an der Universität zu Köln einzureichen.

Herrn Professor Dr. Andreas Wahner für die Übernahme des Koreferats meiner Arbeit und für die Unterstützung und die Möglichkeit, meine Arbeit am Institut für Energie und Klimaforschung, Troposphäre (IEK-8) des Forschungszentrums Jülich durchführen zu können.

Herrn Dr. Dieter Klemp als meinem direkten Betreuer für die sehr interessante und an aktuellen Fragen ausgerichtete Themenstellung, die sehr gute Betreuung während meiner gesamten Doktorarbeit und die stets begleitenden wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und für die Durchsicht der gesamten Doktorarbeit.

Herrn Dr. Franz Rohrer für die wertvollen Anregungen, insbesondere auf dem Gebiet der Stickoxid-Messtechnik und der Auswertung mittels IDL, für die wertvollen wissenschaftlichen Diskussionen und die Vergleichsmöglichkeiten mit den höhenaufgelösten Stickoxid-, Ozon- und CO-Messungen an Bord des Zeppelins.

Herrn Hermann-Josef Buers für die hervorragende technische Unterstützung bei den technischen Modifikationen des MOBILAB für die aktuellen Mess-Erfordernisse.

Herrn Privatdozent Dr. Hendrik Elbern vom Rheinischen Institut für Umweltforschung (RIU) in Köln für die Bereitstellung der Resultate der EURAD-Modellvorhersagen und Frau Sarah Haas für Bereitstellung eines Interfaces zur Ausgabe der Modell-Resultate für vorgegebene GPS-Tracks.

Herrn Joachim Borchardt für die kollegiale Unterstützung, wenn immer „Not am Mann“ war.

Frau Claudia Kofahl für die gute Zusammenarbeit bei der Evaluierung des EC/OC-Analysensystems.

Herrn Dr. Robert Wegener und Herrn Martin Kaminski für die fruchtbaren Diskussionen und Anregungen zu Fragen der gaschromatographischen Messungen und Auswertungen.

Herrn Professor Dr. Reinhard Strey und Herrn Lars Menger für die gute Zusammenarbeit bei der Emissionscharakterisierung der Mikroemulsionen.

Herrn Professor Dr. Christoph Simon und Herrn Heinrich Dörksen für die gute und konstruktive Zusammenarbeit bei den Abgas-Emissionsmessungen am Rollenprüfstand der Fachhochschule Trier.

Den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten des IEK-8 für die technischen Unterstützungen und Sonderanfertigungen für den Aufbau des MOBILAB und die Messungen am Abgasprüfstand in Trier.

Helga London, Jörg Ehmer und Michael Decker für die fortwährende Unterstützung bei Fragen aus dem IT-Bereich.

Allen weiteren Mitarbeitern des IEK-8 für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima im Institut.

Meinen Eltern für die kontinuierliche Unterstützung auf meinem Weg bis zur Promotion.

Meiner Frau Stefanie danke ich ganz besonders für ihre liebevolle Unterstützung während der gesamten Zeit meiner Promotion und für die sprachliche Durchsicht dieser Arbeit.

## C Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Privatdozent Dr. Andreas Hofzumahaus betreut worden.

Teilpublikation:

Vortrag: Formation of “White Soot” by Diesel Cars Equipped with Particle Filters, 17th ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles, 23. – 26. 06. 2012, Zürich



Band / Volume 217

**Transmutation von Transuranen in einem gasgekühlten beschleunigergetriebenen System**

K. H. Biß (2014), IV, 157 pp

ISBN: 978-3-89336-964-5

Band / Volume 218

**Untersuchung des photochemischen Terpenoidabbaus in der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR**

M. Kaminski (2014), 148, VI pp

ISBN: 978-3-89336-967-6

Band / Volume 219

**Interaction of Phosphoric Acid with Cell Components in High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells**

F. Liu (2014), i, 147 pp

ISBN: 978-3-89336-972-0

Band / Volume 220

**Machbarkeitsstudie zum Aufbau und Betrieb eines Prüfstandes für Antriebsstränge von Windenergieanlagen mit Getriebe im Leistungsbereich bis 15 MW am Standort Forschungszentrum Jülich**  
(2014), 72 pp

ISBN: 978-3-89336-973-7

Band / Volume 221

**Phenotyping Nannochloropsis gaditana under different conditions in controlled photobioreactors in laboratory and upscaled photobioreactors in greenhouse**

R. Braun (2014), III, 177 pp

ISBN: 978-3-89336-975-1

Band / Volume 222

**Fundamental processes of plasma and reactive gas surface treatment for the recovery of hydrogen isotopes from carbon co-deposits in fusion devices**

S. Möller (2014), 99 pp

ISBN: 978-3-89336-977-5

Band / Volume 223

**Analyse der Lichtstreuung zur Textur-Optimierung von Zinkoxid-Frontkontakten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen**

G. Jost (2014), viii, 203 pp

ISBN: 978-3-89336-978-2



Band / Volume 224

**Luftgestützte Messung von HOx-Radikalkonzentrationen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz auf einem Zeppelin NT: Untersuchung der atmosphärischen Oxidationsstärke der unteren Troposphäre**

S. Gomm (2014), 5, iii, 205 pp

ISBN: 978-3-89336-981-2

Band / Volume 225

**Sorption, Transformation and Transport of Sulfadiazine in a loess and a sandy Soil**

S. Sittig (2014), v, 121 pp

ISBN: 978-3-89336-982-9

Band / Volume 226

**A Lagrangian transport core for the simulation of stratospheric trace species in a Chemistry Climate Model**

C. M. Hoppe (2014), vi, 112 pp

ISBN: 978-3-89336-984-3

Band / Volume 227

**Einfluss der Probengröße und der Kornorientierung auf die Lebensdauer einer polykristallinen Ni-Basislegierung bei LCF- Beanspruchung**

T. Seibel (2014), II, 131 pp

ISBN: 978-3-89336-986-7

Band / Volume 228

**Implementation of capillary electromigrative separation techniques coupled to mass spectrometry in forensic and biological science**

T. N. Posch (2014), 264 pp

ISBN: 978-3-89336-987-4

Band / Volume 229

**Mobile Messungen - Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen**

C. Ehlers (2014), VII, 137 pp

ISBN: 978-3-89336-989-8

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>





**Energie & Umwelt / Energy & Environment**  
**Band / Volume 229**  
**ISBN 978-3-89336-989-8**

